

THÈSE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE DIJON

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

MARIE-HELENE SIMONOT



CONTRIBUTION A L'ETUDE DES SYSTEMES DIVARIANTS ZEOLITE - EAU

CAS DE LA HEULANDITE ET DE LA STILBITE

Soutenue le 6 JUILLET 1970 devant la Commission d'Examen

M. P. BARRET

Président

M. X. DUVAL

M. R. WEY

Mme. G. WATELLE

M. A. COINTOT

} *Examineurs*

THÈSE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE DIJON

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

MARIE-HELENE SIMONOT



CONTRIBUTION A L'ETUDE DES SYSTEMES DIVARIANTS ZEOLITE - EAU

CAS DE LA HEULANDITE ET DE LA STILBITE

Soutenue le 6 JUILLET 1970 devant la Commission d'Examen

M. P. BARRET

Président

M. X. DUVAL

M. R. WEY

Mme. G. WATELLE

M. A. COINTOT

}
Examineurs

THESE



M. A. COMTE
M. J. WATERLOO
M. J. WATERLOO
M. J. WATERLOO
M. J. WATERLOO

Doyen	Mme F. MORET-BAILLY
Assesseur	J. TIROUFLET
Professeurs	R. CIRY B. D'ORGEVAL-DUBOUCHET J. BOUCHARD C. ARNAL J. ARBAULT P. BARRET G. CLEMENT R. HUSSON C. BARON C. NOIROT P. HENRY P. PIGEAUD H. TINTANT
	Mme G. WATELLE L. GODEFROY
Professeurs à titre personnel	R. AMIOT P. RAT J. CHAUDONNERET P. VERNIER P. FOURNARI
Professeurs sans chaire	F. BUGNON J. MORET-BAILLY P. CACHON
	Mme G. GODEFROY
Maitres de Conférences	J.C. JOUBERT M. GUYOT P. FEUILLEE J. BEZARD M. PERSON J. ROUBAUD
	Melle Y. LEROY J.C. COLSON J.C. GUILLOT M. PARIS M. PAUTY M. REMOISSENET
Professeur honoraire	F. LAGRANGE

A MONSIEUR PIERRE BARRET

Professeur à la Faculté des Sciences de Dijon
Témoignage de ma profonde gratitude.

à ma Mère, à mon Père

à Alain

à Céline et à Laure

en témoignage de mon affection

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides de la Faculté des Sciences de Dijon.

Que Monsieur le Professeur P. BARRET, Directeur de ce laboratoire, veuille bien accepter le témoignage de ma reconnaissance pour l'accueil bienveillant qu'il m'a réservé au sein de son équipe et pour les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je prie Monsieur le Professeur X. DUVAL et Monsieur le Professeur R. WEY d'agréer l'expression de ma profonde gratitude pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'être membres de mon jury de thèse.

Que Madame le Professeur G. WATELLE soit vivement remerciée de l'intérêt qu'elle a manifesté pour ce travail et de l'attention dont elle a fait preuve à mon égard.

Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur A. COINTOT, Maître de Conférences, qui a pris une part importante à la direction de mon travail. Qu'il soit assuré que son aide me fut précieuse.

J'adresse mes sincères remerciements à Madame A. THRIERR, Chargé de Recherche au C.N.R.S. pour le travail fructueux et amical réalisé ensemble lors de l'étude cristallographique.

Je remercie très sincèrement tous mes camarades, ainsi que les Collaborateurs et Aides Techniques du laboratoire de leur aide cordiale et efficace.

SOMMAIRE

	Page
<i>INTRODUCTION</i>	15
<i>CHAPITRE I - Mise au point bibliographique.</i>	17
A - Rappel sur la structure cristalline des zéolites.	17
1 - Généralités.	
2 - Représentation des zéolites.	
3 - Caractères spécifiques des zéolites.	
4 - Influence des cations sur la capacité d'adsorption.	
B - Zéolites étudiées.	19
1 - Heulandite.	
2 - Stilbite.	
3 - Zéolite 4A.	
<i>CHAPITRE II - Définition et méthodes d'étude du système squelette zéolitique adsorbat.</i>	28
A - Définition du système squelette zéolitique - adsorbat.	28
1 - Caractères fondamentaux des constituants du système.	
2 - Variance du système.	
B - Méthode d'étude du système squelette zéolitique - adsorbat.	30
1 - Courbes à taux de remplissage constant θ .	
a) Conséquence de la structure de la zéolite.	
b) Définition de θ , coefficient de remplissage.	
c) Courbes à taux de remplissage constant.	
2 - Courbes isostructurales de degré de déshydratation constant.	
3 - Courbes isostructurales - isostères.	
4 - Courbes isobares obtenues par variation lente de température.	
5 - Courbes isostères tracées par une méthode directe.	

	Page
<i>CHAPITRE III - Techniques expérimentales.</i>	36
A - Réalisation d'une pression de vapeur d'eau déterminée.	36
B - Enceintes réactionnelles.	37
1 - Thermogravimétrie.	
2 - Micro-analyse thermique différentielle.	
3 - Diffraction des rayons X.	
4 - Méthodes couplées.	
a) Thermogravimétrie et analyse thermique différentielle.	
b) Diffraction des rayons X et analyse thermique différentielle.	
C - Réalisation du tracé automatique des isostères.	46
<i>CHAPITRE IV - Déshydratation - réhydratation de la heulandite, de la stilbite et de la zéolite synthétique 4A.</i>	48
A - Etude de la heulandite.	48
I - Caractères spécifiques des différents types d'eau.	
1 - Domaine d'hydratation 6,51 - 3,2 H ₂ O.	
2 - Eau de structure.	
- Domaine d'hydratation 3,2 - 2 H ₂ O.	
- Domaine d'hydratation 2 H ₂ O - anhydre.	
- Analyse des différents caractères.	
II - Diagramme pression - température.	
III - Equation des isothermes dans le domaine de l'eau zéolitique.	
1 - Quantité d'eau adsorbée à la saturation.	
2 - Transformées linéaires des courbes (P,θ) _T .	
B - Etude de la stilbite.	62
I - Caractères spécifiques des différents types d'eau.	
1 - Domaine d'hydratation 7,64 - 6,7 H ₂ O.	
2 - Domaine d'hydratation 6,7 - 3 H ₂ O.	
3 - Domaine d'hydratation 3 H ₂ O - anhydre.	

II - Diagramme pression - température.	
III - Equation des isothermes dans le domaine de l'eau zéolitique.	
1 - Quantité d'eau adsorbée à la saturation.	
2 - Transformées linéaires des courbes $(P,\theta)_T$.	
C - Etude de la zéolite synthétique type 4A.	76
I - Caractères spécifiques de l'eau contenue dans la zéolite 4A.	
II - Equation des isothermes.	
1 - Quantité d'eau adsorbée à la saturation.	
2 - Transformées linéaires des courbes $(P,\theta)_T$.	
D - Conclusion.	
 <i>CHAPITRE V - Théorie de l'adsorption potentielle et évaluation du volume accessible à l'adsorbat.</i>	80
A - Adsorption potentielle dans le cas des micropores.	80
I - Théorie.	
1 - Classification des domaines poreux.	
2 - Cas particulier des micropores.	
II - Résultats expérimentaux.	
1 - Courbes caractéristiques.	
2 - Condition d'entropie.	
B - Evaluation du volume effectif des micropores accessible à la phase adsorbée.	89
I - Rappel de la règle de GURVITSCH.	
II - Transformée linéaire de la courbe caractéristique.	
1 - Théorie.	
2 - Résultats expérimentaux.	
3 - Comparaison des résultats avec les précédents.	
C - Calcul du volume des micropores à partir des données cristallographiques : Méthode de A.V. KISELEV et A.A. LOPATKIN.	98

CHAPITRE VI - Transformation structurale de la heulandite et de la stilbite au cours de la déshydratation et de la réhydratation.

105

A - Détermination des paramètres cristallins des nouvelles phases.

105

1 - Etude de la heulandite.

- a) Réseau monoclinique, pseudo-orthorhombique de la heulandite.
- b) Passage heulandite - métaheulandite α .
- c) Métaheulandite α .
- d) Métaheulandite β .
- e) Conclusion.

2 - Etude de la stilbite.

- a) Réseau monoclinique, pseudo-orthorhombique de la stilbite.
- b) Passage stilbite - métastilbite.
- c) Déshydratation et réhydratation de la métastilbite.
- d) Conclusion.

B - Type des transformations heulandite - métaheulandite, stilbite - métastilbite.

125

- 1 - Comparaison des systèmes heulandite - eau, stilbite - eau.
- 2 - Type des transformations.

CHAPITRE VII - Détermination des degrés de liberté des molécules d'eau dans le squelette zéolitique.

132

A - Enthalpies et entropies de désorption.

132

1 - Théorie.

2 - Résultats expérimentaux.

- a) Heulandite et zéolite 4A.
- b) Stilbite et métastilbite.
- c) Transformation irréversible heulandite - métaheulandite.

3 - Conclusion.

B - Degrés de liberté des molécules d'eau dans le domaine de l'eau zéolitique.

141

I - Bref rappel des théories sur l'adsorption.

1 - Adsorption localisée.

2 - Adsorption mobile.

II - Principe de calcul.

1 - Identification des équations des isothermes.

2 - Détermination des degrés de liberté des molécules d'eau adsorbées dans le cas de l'adsorption mobile.

a) Principe général du calcul.

b) Expression statistique de l'entropie molaire partielle de la molécule adsorbée.

c) Calcul de l'entropie ΔS_{θ} d'après les modèles type BARRER.

III - Résultats expérimentaux.

1 - Heulandite et zéolite type 4A.

a) Equation des isothermes.

b) Fréquences de vibration dans le domaine de l'adsorption mobile.

c) Calcul de $\Delta S_{\theta=0,5^{\circ}}$.

2 - Cas particulier de la stilbite.

a) Equation des isothermes.

b) Fréquence de vibration dans le domaine de l'adsorption mobile. Calcul de $\Delta S_{\theta=0,5^{\circ}}$.

IV - Conclusion.

1 - Heulandite, zéolite type 4A.

2 - Stilbite, méastilbite.

CONCLUSION GENERALE -

158

INTRODUCTION

Le but de notre travail est l'étude de la déshydratation et de la réhydratation de zéolites naturelles et synthétiques, en nous attachant plus particulièrement, à la détermination des interactions entre l'eau et le squelette zéolitique.

Ceci nous conduit tout d'abord, à établir le diagramme d'équilibre du système divariant zéolite - vapeur d'eau, par le tracé expérimental des réseaux d'isothermes, d'isobares et d'isostères. Dans certains cas, la déshydratation et la réhydratation font apparaître des modifications de structure du réseau, que nous étudierons au moyen des rayons X, par la méthode des diagrammes de poudre.

L'interprétation des résultats est ensuite envisagée au moyen de la théorie de l'adsorption potentielle appliquée au cas de substances microporeuses.

Enfin nous essayerons de déterminer les degrés de liberté des molécules d'eau dans le réseau zéolitique.

Les méthodes expérimentales utilisées sont de deux sortes, d'une part les méthodes simples d'analyse thermogravimétrique, d'analyse thermique différentielle et de diffraction des rayons X et d'autre part les méthodes couplées telles que l'analyse thermogravimétrique et l'analyse thermique différentielle, la diffraction des rayons X et l'analyse thermique différentielle. Toutes ces techniques, spécialement adaptées à l'étude des systèmes solide - vapeur d'eau, permettent de maintenir l'échantillon étudié sous une pression de vapeur d'eau contrôlée.

Le choix de la heulandite est dû au fait que des travaux antérieurs ont mis en évidence un changement de structure au cours de la déshydratation, et ont fait apparaître ainsi différents types de liaison des molécules d'eau adsorbées. Appartenant au même groupe de zéolites, l'étude de la stilbite doit permettre une comparaison avec la heulandite. Ces deux composés sont pris à l'état naturel. Enfin la déshydratation et la réhydratation de la zéolite type 4A, produit synthétique, sont entreprises, car elles n'entraînent aucune modification de structure cristalline.

Il est à noter qu'actuellement un grand nombre de recherches effectuées sur les zéolites concernent les problèmes de synthèse, les propriétés catalytiques, les échanges d'ions, les chaleurs isostériques, l'adsorption à basse température. Nous avons voulu par ce travail approfondir plus particulièrement l'étude des caractères physicochimiques du système zéolite - vapeur d'eau.

CHAPITRE I

MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

A - RAPPEL SUR LA STRUCTURE CRISTALLINE DES ZEOLITES.

1 - Généralités.

Les zéolites sont des aluminosilicates, constitués par un assemblage régulier de tétraèdres AlO_4 et SiO_4 ayant deux oxygènes en commun et laissant entre eux de nombreuses cavités délimitant des canaux. L'électroneutralité de cette charpente est assurée par la présence, à l'intérieur des cavités, d'ions tels que Ca^{++} , Na^+ , Mg^{++} , K^+ etc..., extrêmement mobiles et pouvant s'échanger. Par exemple deux ions Na^+ remplaceront un ion Ca^{++} . Les molécules d'eau sont logées dans les canaux. Elles peuvent librement quitter ou réintégrer le réseau par simple chauffage ou refroidissement. Ces molécules d'eau peuvent être remplacées par d'autres substances sélectionnées d'après plusieurs paramètres : le diamètre critique et la géométrie de la molécule, la structure électronique des liaisons, la présence ou non de moment dipolaire ou quadripolaire. Sous l'effet du champ électrique créé par les charges localisées dans le squelette zéolitique ces molécules se déforment et sont liées avec plus ou moins de force à la charpente cristalline.

2 - Représentation des zéolites.

Plusieurs modes de représentation schématique des zéolites sont proposés :

a - L'élément de base le tétraèdre régulier RO_4 ($R = Al, Si$) a une arête de longueur moyenne de 2,6 Å. Il est figuré :

- soit par un assemblage de sphères représentant les atomes O et R. Les atomes oxygène étant beaucoup plus gros que l'atome silicium ou

Figure 1



aluminium, masquent ce dernier situé au centre comme le montre la figure 1 a).

- soit par un tétraèdre dessiné en traits pleins dont les sommets représentent les centres des atomes d'oxygène. L'ion R placé au centre du tétraèdre n'est pas représenté (fig. 1 b).

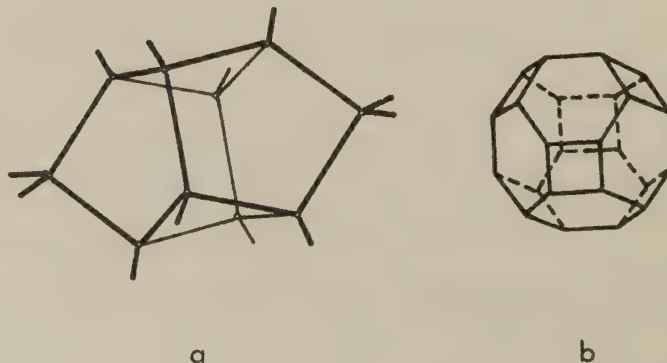
b - Dans les différents types de zéolites ces tétraèdres s'assemblent pour donner des polyèdres, des chaînes ou des anneaux. Il est possible de classer les zéolites en sept groupes, caractérisés chacun par un assemblage particulier de ces tétraèdres. Ainsi d'après W.M. MEIER (1) les aluminosilicates étudiés dans ce travail appartiennent

- d'une part au groupe V, appelé groupe de la heulandite (heulandite et stilbite) dans lequel chaque tétraèdre appartient à la configuration géométrique indiquée dans la figure 2 a,

- d'autre part au groupe VII appelé groupe de la faujasite (zéolite LINDE 4A) dont la structure est basée sur un empilement de cages polyédriques de symétrie cubique ou pseudo-cubique.

Figure 2

(chaque sommet est le centre d'un tétraèdre c'est-à-dire un atome R)



Ainsi par association de cubes octaédriques (figures 2 b) au moyen de prismes tétraonaux, on obtient le tamis moléculaire de LINDE type A.

3 - Caractères spécifiques des zéolites.

Il existe des rapports remarquables entre le nombre de molécules ou d'atomes constituant les zéolites, quelle que soit la zéolite envisagée. Ainsi le rapport entre le nombre d'atomes d'oxygène et le nombre d'atomes R (Si + Al) est toujours égal à 2 :

$$\frac{(O)}{(Si + Al)} = 2 \quad . \quad \text{De même :} \quad \frac{(Al_2O_3)}{(CaO + NaO + MgO + \dots)} = 1$$

Par contre puisque les atomes Al et Si jouent des rôles semblables, pour un produit donné, le rapport $\frac{(Si)}{(Al)}$ peut varier tout en restant voisin de sa valeur théorique. Dans le cas de composés naturels il y a souvent un défaut de silicium. Dans le cas de zéolites synthétiques, pour une famille donnée, ce rapport varie dans un domaine bien déterminé. Quelques exemples des valeurs de ces rapports sont donnés dans les tableaux Ia et Ib.

4 - Influence des cations sur la capacité d'adsorption.

La position et la dimension des cations échangeables dans les cavités modifient la capacité d'adsorption d'une charpente zéolitique. Prenons comme exemple les zéolites de LINDE type 4A et 5A. Ces deux zéolites ont le même squelette zéolitique de constitution chimique : $Al_{12}Si_{12}O_{48}$. Elles diffèrent par le fait que la zéolite 4A possède des ions Na^+ , tandis que la zéolite 5A contient des ions Ca^{++} . Il en résulte que la zéolite 4A permet le passage dans ses canaux de molécules de diamètre variant entre 3,5 Å et 4 Å tandis que la zéolite 5A peut adsorber des molécules plus grosses de diamètre allant jusqu'à 5 Å.

B - ZEOLITES ETUDIEES.

Nous avons étudié deux zéolites naturelles : la heulandite et la stilbite, et une zéolite synthétique type 4A. Notre travail portera plus spécialement sur l'étude de la heulandite et de la stilbite, les recherches

TABLEAU I a

Zéolites naturelles

Nom	Formule chimique	$\frac{(Al_2O_3)}{(CaO + Na_2O..)}$	$\frac{(O)}{(Si + Al)}$	$\frac{(Si)}{(Al)}$	
				réel	théorique
Heulandite	$Ca_{1,00}Na_{0,12}Mg_{0,06}K_{0,08}$ $Al_{2,20}Si_{6,79}O_{18} 6,51 H_2O$	0,91	2,01	3,09	3,50
Stilbite du Dauphiné	$Ca_{1,08}Na_{0,12}Mg_{0,02}K_{0,08}$ $Al_{2,18}Si_{6,76}O_{18} 7,64 H_2O$	0,91	1,96	3,10	3,50
Stilbite des Iles Feroë	$Ca_{1,13}Na_{0,12}Mg_{0,02}K_{0,08}$ $Al_{2,42}Si_{6,55}O_{18} 7,69 H_2O$	0,86	2,02	2,70	3,50

TABLEAU I b

Zéolites synthétiques

Nom	Formule chimique théorique de la forme anhydre	$\frac{(Al_2O_3)}{(CaO + Na_2O..)}$	$\frac{(O)}{(Si + Al)}$	$\frac{(Si)}{(Al)}$
				(Al)
Zéolite type X	$Na_2O Al_2O_3 (2 \text{ à } 3) SiO_2$	1	2	varie entre 1 et 1,5.
Zéolite type Y	$Na_2O Al_2O_3 (3 \text{ à } 6) SiO_2$	1	2	varie entre 1,5 et 3.
Zéolite 4A	$Na_{12} (Al_{12}Si_{12}O_{48})$	1	2	1

effectuées sur la zéolite synthétique ayant été envisagées à titre de comparaison.

1 - La heulandite.

Des travaux sur la détermination des paramètres absolus et de la structure de la heulandite, zéolite de formule chimique : $M(Al_2Si_7O_{18}) \cdot 6H_2O$ avec $M = K, Na, Ca, Mg...$ etc, ont été réalisés successivement par J. WYART (2), U. VENTRIGLIA (3) et A.B. MERKLE et coll. (4). En 1930, J. WYART (2), à partir de spectres de rayons X obtenus grâce à la méthode du cristal tournant, confirme la symétrie monoclinique, pseudo-orthorhombique de la heulandite. Il lui attribue le groupe $C2/m$ et donne comme paramètres absolus de la maille les valeurs :

$a = 7,45 \text{ K.X.}$, $b = 17,80 \text{ K.X.}$, $c = 15,85 \text{ K.X.}$, $\beta = 91^\circ 24'$

Par contre en 1955, U. VENTRIGLIA (3) indique une symétrie triclinique du réseau présentant la pseudosymétrie du groupe d'espace $C2/m$ monoclinique. Cependant cet auteur prend comme paramètres, ceux de la maille pseudo-orthorhombique précédemment cités.

Enfin une récente détermination de la structure de ce minéral a été effectuée par A.B. MERKLE et coll. (4) en 1967, au moyen de diagrammes de Weissenberg et de Précession. Leurs travaux les amènent à conclure que la heulandite possède bien la symétrie monoclinique, et non triclinique, voisine de la symétrie orthorhombique. Le groupe d'espace est Cm . Les paramètres de la maille monoclinique ont pour valeurs :

$a = 17,73 \overset{\circ}{\text{Å}}$, $b = 17,82 \overset{\circ}{\text{Å}}$, $c = 7,43 \overset{\circ}{\text{Å}}$, $\beta = 116^\circ 20'$

et ceux de la maille pseudo-orthorhombique :

$a = 7,43 \overset{\circ}{\text{Å}}$, $b = 17,82 \overset{\circ}{\text{Å}}$, $c = 15,88 \overset{\circ}{\text{Å}}$, $\beta = 91^\circ 26'$

La heulandite possède trois sortes de canaux de sections droites elliptiques : des canaux parallèles à l'axe c monoclinique formés d'anneaux de tétraèdres à 8 et 10 membres, de section $4,60 \times 3,95 \overset{\circ}{\text{Å}}$ et $7,05 \times 4,25 \overset{\circ}{\text{Å}}$, des canaux parallèles à l'axe a monoclinique formés d'anneaux de tétraèdres à 8 membres, de diamètre effectif $5,40 \times 3,90 \overset{\circ}{\text{Å}}$, et des canaux dont

la direction fait un angle de 50° avec l'axe a monoclinique constitués d'anneaux de tétraèdres à 8 membres, de dimensions $5,20 \times 3,90 \text{ \AA}$. D'après ces auteurs, la structure de la heulandite, très différente de celle déterminée par U. VENTRIGLIA, s'identifie au modèle préconisé par W. TAYLOR (5) en 1934, c'est-à-dire qu'elle est formée de couches de tétraèdres RO_4 , distribuées suivant deux directions infinies. Ainsi le clivage (010) s'explique par la présence alternée de canaux et d'assemblage de tétraèdres disposés suivant des couches de telle sorte que la mobilité et l'échange des ions et des molécules d'eau se trouvent restreint au plan cristallographique monoclinique a, c . Les cations ont des positions bien déterminées à l'intérieur des canaux. Ils sont liés d'une part aux atomes d'oxygène du squelette zéolitique, et d'autre part aux molécules d'eau.

W.O. MILLIGAN et H.B. WEISER (6) signalent une transformation cristalline de la heulandite entre 100°C et 120°C , sous une pression de vapeur d'eau de 23,6 torrs ; cette observation ne fut toutefois pas confirmée par d'autres auteurs.

Par déshydratation et lorsqu'elle a perdu environ trois à quatre molécules d'eau, la heulandite se transforme en métaheulandite sous la pression atmosphérique vers 230°C , puis devient amorphe aux rayons X vers 350°C . D'après J. WYART (2) la métaheulandite appartient au système orthorhombique et admet pour paramètres absolus :

$$a = 7,26 \text{ K.X.} \quad , \quad b = 16,60 \text{ K.X.} \quad , \quad c = 15,20 \text{ K.X.}$$

L'étude de la mobilité des molécules d'eau dans les zéolites a déjà fait l'objet de nombreux et divers travaux (2) (6 à 14). Dans la plupart d'entre eux, la déshydratation de la heulandite a été étudiée par "points", c'est-à-dire, en réalisant des équilibres successifs à diverses températures, soit à atmosphère ambiante, soit dans un courant d'air saturé en vapeur d'eau. Seuls, A. TISELIUS (7), W.O. MILLIGAN et H.B. WEISER (6) ont opéré sous des pressions de vapeur d'eau maintenues constantes, correspondant aux tensions de vapeur de l'eau entre 0°C et 25°C .

Les études thermogravimétriques de ces auteurs ont permis la mise en évidence de trois types de liaison de l'eau ainsi caractérisée :

- de 25°C à 260°C : départ continu de trois molécules d'eau,
- de 260°C à 280°C : départ brusque d'environ une molécule d'eau,
- au-dessus de 280°C : départ continu de l'eau restante jusqu'à la formation de l'anhydre.

Les travaux d'analyse thermique différentielle effectués à atmosphère ambiante sur des échantillons de masse comprise entre 0,2 g et 1 g et pour des vitesses de montées de température allant de 180°C à 300°C/heure, ne conduisent pas à des résultats concordants. Alors que E. PECSI DONATH (12) n'observe aucun effet thermique consécutif au départ des trois premières molécules d'eau, d'autres auteurs (9) (12) (15) (16) signalent un pic endothermique dont le maximum se situe suivant les travaux à 191°C, 200°C, 220°C et 260°C. Le départ de l'eau du deuxième type conduit toujours à l'observation d'un pic enthalpique entre 340°C et 360°C (17), mais il apparaît, suivant les auteurs, comme résultant d'un effet endothermique ou exothermique. Enfin, une légère dépression endothermique accompagnant la perte de la dernière molécule d'eau est signalée à 450°C (10).

Antérieurement à ces travaux, d'une part W. BILTZ (13) a montré par des mesures de densité que la perte des trois premières molécules d'eau n'entraînait aucune variation du volume moléculaire, d'autre part P. GAUBERT (14), en étudiant la variation de la densité en fonction du degré d'hydratation a trouvé que la densité décroît régulièrement jusqu'à la perte de trois molécules d'eau, puis augmente pour dépasser sa valeur primitive. Cet auteur par une étude sur la diffusion dans ce cristal de matières étrangères, ioniques ou moléculaires, a aussi montré que la vitesse de diffusion augmente avec la température et qu'elle s'annule si le cristal est chauffé plusieurs heures à 245°C, c'est-à-dire lorsque s'est formée la heulandite dihydratée.

Notons encore que, par l'examen des propriétés optiques P. GAUBERT met en évidence l'hétérogénéité de ces cristaux. La déshydratation provoque des modifications de ces propriétés. Vers le degré d'hydratation $2H_2O$, le cristal devient opaque.

Récemment P. DUCROS et ses coll. (18) (19) par résonance magnétique nucléaire ont montré que l'énergie de liaison des molécules d'eau entre elles ou avec les ions formant la charpente zéolitique de la heulandite est faible. La valeur de cette énergie molaire de liaison n'est pas déterminée pour cette zéolite mais elle est à rapprocher de celle trouvée dans la chabasie (0,25 ev), qui possède le même type de doublet de résonance ou dans la stilbite (0,14 ev) de structure très voisine de celle de la heulandite.

Enfin, une étude par adsorption infrarouge (20) indique la présence dans la heulandite de deux sortes d'eau, l'une liée et l'autre beaucoup plus libre.

L'ensemble de ces travaux, dont certains résultats sont peu concordants, montre que *l'étude de la déshydratation de la heulandite demeure jusqu'à présent qualitative*. Les expériences de A. TISELIUS (7) et W.O. MILLIGAN et H.B. WEISER (6) mises à part, aucune autre ne fut réalisée *sous pression de vapeur d'eau contrôlée*. De plus, *la réintégration dans le réseau des diverses sortes d'eau n'a pas fait l'objet d'étude systématique*.

2 - La stilbite.

En 1936, J. SEKANINA et J. WYART (21) au moyen de diagrammes de rayons X, obtenus à partir de la méthode du cristal tournant, à l'aide de mesures goniométriques, ont évalué les paramètres absolus de la maille de la stilbite possédant la symétrie monoclinique :

$a = 13,60 \text{ K.X.}$, $b = 18,13 \text{ K.X.}$, $c = 11,29 \text{ K.X.}$, $\beta = 129^\circ 10'$

Ils lui attribuent le groupe d'espace C2/m. La symétrie est voisine de la symétrie orthorhombique. Les auteurs donnent la formule chimique :



Dans la cellule élémentaire du cristal idéal la somme des nombres d'atomes Al et Si est de 36 ; elle est égale à la moitié du nombre d'atomes O.

Cette symétrie a été confirmée en 1966 par E. GALLI et G. GOTTARDI (22) qui prennent comme facteur déterminant de la structure le nombre de 36 atomes R contenus dans une cellule élémentaire. La structure de ce minéral a été effectuée au moyen de diagrammes de Weissenberg et de Précession. Les auteurs donnent pour valeurs des paramètres absolus :
 $a = 13,64 \text{ \AA}$, $b = 18,24 \text{ \AA}$, $c = 11,27 \text{ \AA}$, $\beta = 128^\circ$
et pour formule chimique : $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72}) 32 \text{H}_2\text{O}$.

La stilbite possède deux sortes de canaux : les plus gros parallèles à l'axe a monoclinique sont entourés d'anneaux constitués par 10 tétraèdres ; leur diamètre minimum est de $4,4 \text{ \AA}$.

Les plus petits sont parallèles à l'axe c de la maille pseudo-orthorhombique et entourés d'anneaux à 8 tétraèdres ; leur diamètre minimum est de $2,6 \text{ \AA}$.

La distribution des atomes Si et Al dans les tétraèdres RO_4 est désordonnée. Les auteurs donnent la position des ions Ca^{++} ; celles des ions Na^+ et des molécules d'eau ne sont pas encore déterminées.

W.O. MILLIGAN, H.B. WEISER et M. KOIZUMI (6) (9) signalent un changement de structure irréversible. par chauffage de la stilbite vers 110°C , pour un taux d'hydratation d'environ $4\text{H}_2\text{O}$. L'étude de la déshydratation et de la réhydratation isobares effectuée par ces mêmes auteurs montre que la courbe représentant la quantité d'eau perdue en fonction de la température, présente un brusque changement de pente entre les degrés d'hydratation $6,3\text{H}_2\text{O}$ et $4\text{H}_2\text{O}$. Il s'est alors produit une transformation irréversible du réseau. Cette nouvelle forme ne peut être modifiée par réhydratation. La courbe déshydratation - réhydratation devient réversible. Vers 400°C , il y a destruction de l'édifice cristallin.

M. KOIZUMI (9) effectue sur la stilbite des travaux d'analyse thermique différentielle. Il opère sur 2 g. de produit avec des vitesses de chauffe de 2 à 3°C/minute. Il constate la présence de deux pics endothermiques obtenus par déshydratation à 191°C et 262°C.

E. PESCI DONATH (11) opérant sur des échantillons de 0,2 g. à 0,3 g. enregistre aussi deux pics endothermiques par montée de température.

A. BHASKARA RAD (16) signale un pic endothermique à 220°C et un pic exothermique vers 460°C - 470°C. Des résultats analogues avaient été obtenus antérieurement par B. MASSON et S.S. GREENBERG (17).

Des recherches récentes effectuées par résonance magnétique nucléaire ont donné les résultats suivants. D'une part, X. PARE (19) trouve que les molécules d'eau sont faiblement liées entre elles et au réseau cristallin. L'énergie de liaison est de l'ordre de $0,14 \pm 0,01$ ev. D'autre part, S.P.GADUDA et coll. (23) indiquent qu'au-dessous de 150°C les molécules d'eau possèdent trois degrés de liberté de rotation et qu'elles sont groupées en couple dont la distance correspond à la liaison H...^oH classique, c'est-à-dire $2,74 \pm 0,015$ Å, et qu'au-dessus de 150°C ces molécules d'eau acquièrent des degrés de liberté de translation qui leur permettent de diffuser à travers le réseau cristallin. L'énergie d'activation de diffusion de ces molécules est de l'ordre de 16 Kcal.mole⁻¹. Par chauffage à 350°C pendant deux heures, les couples de molécules d'eau se détruisent et le désordre apparaît. Une réorganisation se produit après abandon de cet échantillon à l'air pendant 60 heures.

En résumé, nous constatons que *l'étude de la stilbite reste élémentaire*. Aucune précision n'est donnée sur *les changements de structure qu'elle subit en fonction de la déshydratation*, ainsi que sur *l'aspect quantitatif de cette déshydratation*. Par notre étude, nous essayerons de donner quelques précisions à ce sujet.

3 - La zéolite 4A.

Cette zéolite, synthétisée par la compagnie américaine "Linde" admet pour formule chimique : $\text{Na}_{12}(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}) \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$. Elle appartient au système cubique avec pour paramètre $a = 12,32 \text{ \AA}$. Elle possède la très grande propriété de se déshydrater entièrement sans changer de structure et de réadsorber la même quantité d'eau. A 800°C elle recristallise en une structure semblable à celle de la β -cristobalite (24). La zéolite 4A possède de grosses cavités pratiquement sphériques représentées par un cube octaédrique ayant environ $11 \text{ \AA}$ de diamètre, et de plus petites cavités ayant un diamètre interne de $6,6 \text{ \AA}$. Les diamètres d'ouverture de ces cavités sont respectivement de $4,2 \text{ \AA}$ et $2,2 \text{ \AA}$. Les molécules d'eau dont le diamètre critique est de $3,15 \text{ \AA}$ se logent dans les grosses cavités. L'ensemble de ces cavités forment deux séries de canaux ondulés ayant respectivement un diamètre variant entre $11 \text{ \AA}$ et $4,2 \text{ \AA}$, et entre $6,6 \text{ \AA}$ et $2,2 \text{ \AA}$ (fig. 3).

Figure 3



La cellule élémentaire de la zéolite 4A contient une unité cubo-octaédrique, soit 24 silicium et aluminium, une grande et une petite cavité.

A notre connaissance, l'étude de la déshydratation et la réhydratation en fonction de la pression et de la température, n'a pas fait jusqu'à présent l'objet de travaux détaillés.

CHAPITRE II

DEFINITION ET METHODES D'ETUDE DU SYSTEME SQUELETTE ZEOLITIQUE - ADSORBAT

A - DEFINITION DU SYSTEME SQUELETTE ZEOLITIQUE - ADSORBAT.

1 - Caractères fondamentaux des constituants du système.

Le système squelette zéolitique - adsorbat est constitué, d'une part d'un adsorbant, le squelette zéolitique, d'autre part de molécules de gaz adsorbées et situées dans les canaux.

L'adsorbant est rigide, pratiquement indéformable. L'adsorbat a les caractères d'un constituant soit à l'état liquide, soit à l'état de gaz comprimé. Le premier cas se rencontre pour des températures situées aux alentours du point d'ébullition normal de l'adsorbat, c'est-à-dire dans une zone très éloignée de sa température critique. Le deuxième cas se situe dans un domaine de température proche de la température critique de l'adsorbat et pour des températures supérieures à cette température critique ; il faut alors trouver expérimentalement des valeurs corrigées de la masse spécifique de l'adsorbat (24) (26).

Tout au long de notre étude, nous nous sommes trouvés exclusivement dans le premier cas, c'est-à-dire dans une zone de température très éloignée de la température critique de l'adsorbat. Aussi dans tous les développements ultérieurs, nous n'envisagerons que les problèmes se posant dans de telles conditions.

2 - Variance du système.

Considérons le système squelette zéolitique - adsorbat, en équilibre avec l'adsorbat en phase vapeur. L'étude thermogravimétrique d'un tel système présente le caractère fondamental suivant : tout point

d'équilibre s'obtient en fixant deux paramètres physiques ou facteurs d'intensité : soit la pression P et la température T , soit la température T et la composition c , soit la composition c et la pression P . Il est possible de tracer les courbes d'équilibre $(P,T)_c$, $(T,c)_P$ et $(c,P)_T$.

Or, lorsque les paramètres pression et température évoluent, la variation de la composition du système zéolite - vapeur d'eau, constitué d'un nombre constant de moles de squelette zéolitique peut s'exprimer par la variation du nombre n de moles d'eau adsorbées.

Expérimentalement pour maintenir cette composition constante, il suffit de fixer la masse d'eau adsorbée, c'est-à-dire la masse de l'échantillon. Ainsi pour chaque composition du système, il est possible de tracer une courbe d'équilibre $(P,T)_n$ qui sera une courbe à masse constante ou isostère $(P,T)_m$.

On constate en outre que ces isobares, ces isothermes et ces isostères sont des courbes continues.

De tels faits expérimentaux suffisent à prouver la divariance d'un tel système. En effet, l'un des facteurs d'intensité X_1 étant fixé arbitrairement, le choix du deuxième facteur X_2 entraîne la détermination d'un seul troisième facteur X_3 , suivant une relation d'équilibre unique $X_3 = f(X_2)$. Deux paramètres peuvent donc être choisis arbitrairement.

Pour expliquer cette divariance, nous devons admettre qu'il existe seulement deux phases en présence : d'une part, la phase vapeur et d'autre part, la phase zéolitique constituée par la charpente zéolitique et la phase adsorbée.

Ainsi, nous aurons :

- une relation : $H_2O_{\text{zéol.}} \rightleftharpoons H_2O(g)$
- trois constituants : le squelette zéolitique, l'adsorbat et le gaz,
- deux phases et deux paramètres physiques : pression et température.

En conséquence, il nous est possible avec un tel système, de tracer des réseaux d'isostères, d'isothermes et d'isobares.

B - METHODES D'ETUDE DU SYSTEME SQUELETTE ZEOLITIQUE - ADSORBAT.

1 - Courbes à taux de remplissage constant θ .

a - Conséquence de la structure de la zéolite.

L'adsorbat se comportant physiquement comme un liquide se trouve logé, dans une charpente cristalline rigide, indéformable en fonction de la pression, de la température et de la quantité adsorbée. Il en résulte que le volume intracristallin accessible à l'adsorbat est constant.

A la saturation, n_m étant le nombre de moles adsorbées et v le volume molaire de l'adsorbat, le volume de la phase adsorbée V_s est de la forme : $V_s = n_m v = \text{constante}$, quelle que soit la température v étant une fonction croissante de la température, n_m est une fonction décroissante. Ainsi plus la température sera élevée, moins la charpente zéolitique contiendra de molécules adsorbées.

b - Définition de θ , coefficient de remplissage.

Le coefficient θ se définit comme le rapport entre le nombre n de moles d'eau fixées par mole de zéolite à une température donnée sous la pression P et le nombre maximal n_m de moles d'eau que peut fixer une mole de squelette zéolitique sous la pression de vapeur saturante P_0 à cette température. Ce coefficient θ diffère de celui qu'a défini Langmuir, par le fait que n_m n'est pas un nombre de sites et qu'il varie en fonction de la température.

c - Courbes à taux de remplissage constant.

A partir des réseaux d'isobares, d'isothermes et d'isostères tracés expérimentalement, nous pouvons déduire les courbes $(P,T)_\theta$. Les transformées de ces courbes, $\log_{10} P = f\left(\frac{1}{T}\right)_\theta$ nous permettront de déterminer les enthalpies et les entropies différentielles d'adsorption pour chaque valeur de θ . Nous aurons ainsi des indications sur les forces de liaison squelette zéolitique - adsorbat.

2 - Courbes isostructurales de degré de déshydratation constant.

Dans le cas bien précis où la déshydratation entraîne une modification irréversible du réseau zéolitique, nous serons amenés à parler de courbes isostructurales de degré de déshydratation constant. Elles possèdent les caractères suivants :

- ce ne sont pas des courbes d'équilibre. Elles ne peuvent être obtenues que par déshydratation,
- tout au long de l'une d'entre elles le degré d'hydratation est constant, et la structure demeure inchangée,
- on passe d'une courbe à une autre par déshydratation, ce qui entraîne un changement de structure.

3 - Courbes isostructurales - isostères.

Dans notre travail deux sortes d'isostères seront rencontrées. Tout d'abord des familles de courbes isostères telles que l'on passe de l'une à l'autre par variation Δm de la quantité adsorbée, la structure de l'adsorbant restant inchangée. Puis dans le cas d'un changement de structure, il sera possible de tracer des réseaux de courbes isostères telles que l'on passe de l'une à l'autre par variation Δm de la quantité adsorbée et par modification de la structure de l'adsorbant. Pour distinguer ces dernières courbes des premières, nous les nommerons : courbes isostructurales - isostères.

4 - Courbes isobares obtenues par variation lente de température.

Au cours du tracé d'une courbe $m = f(\text{temps})$, à pression constante, et par variation lente et linéaire de température on constate, pour un système divariant, une évolution continue de la masse. Si l'on arrête brusquement à un instant t_1 la montée ou la descente de température à une valeur T_1 que l'on maintient constante deux cas peuvent se présenter :

- le système divariant envisagé est tel que tout point d'équilibre s'obtient lorsqu'on fixe les paramètres physiques P, T . Ainsi à l'instant t_1 la température prenant la valeur constante T_1 , un arrêt immédiat de la variation de masse est observé (figure 4, a, b).

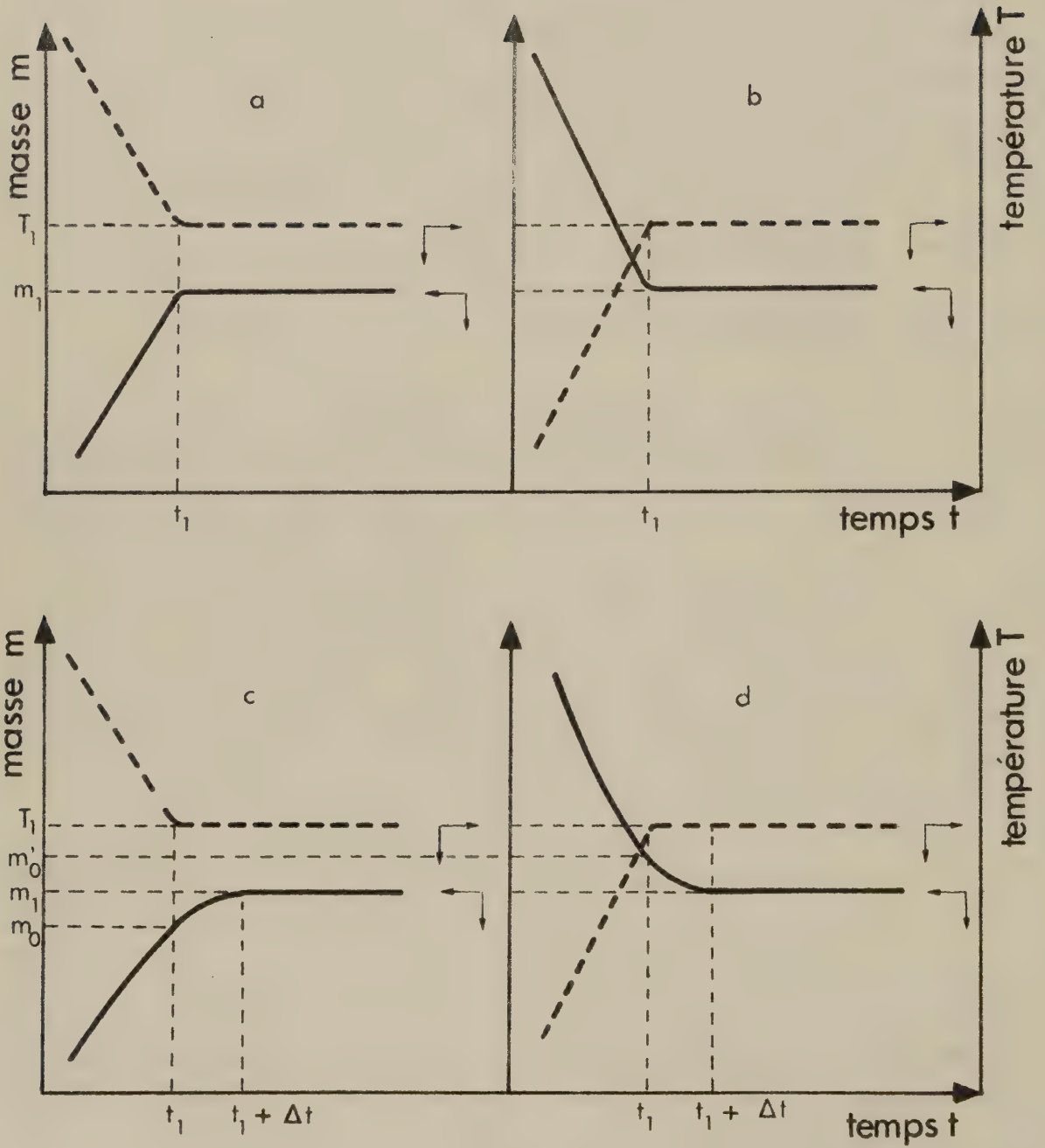


Figure 4

Ceci se traduit sur la courbe isobare $m = f(\text{temps})$ par un palier correspondant à la valeur m_1 . Le début de ce palier coïncide exactement avec le début du palier de température T_1 . Que l'on opère par montée ou par descente de température, à l'instant t_1 et à la température T_1 , on obtient le même palier m_1 . Dans ce cas toute stabilisation de température dans la courbe isobare $m = f(T)$ enregistrée par variation linéaire de température conduit instantanément à un état d'équilibre, par conséquent tout point de la courbe $m = f(T)$ est un point d'équilibre isobare.

- Le système divariant envisagé est tel, que, lorsqu'on fixe les paramètres physiques P, T , l'équilibre s'établit avec un certain retard (figure 4, c, d). Une mise en palier de la température à un instant t_1 n'entraîne pas un arrêt immédiat de la variation de masse. Le palier correspondant à la masse m_1 s'établit avec un certain retard Δt , que l'on opère par montée ou par descente de température. Il est d'autant plus grand que la réaction est plus lente et que la vitesse de variation de température est plus grande. Ainsi dans ce cas, toute stabilisation de température dans la courbe isobare $m = f(T)$ enregistrée par variation linéaire de température conduit seulement au bout d'un temps Δt à un équilibre et par conséquent chaque point de la courbe $m = f(T)$ ne correspond pas à un état d'équilibre isobare.

Il sera donc nécessaire, chaque fois que nous emploierons cette méthode dynamique, de vérifier que la courbe isobare enregistrée se superpose à la courbe isobare réelle, obtenue par points d'équilibre, et dans quelles limites de vitesse de montée ou de descente de température ceci reste valable.

5 - Courbes isostères tracées par une méthode directe. (27)

Considérons le système en équilibre, la masse de la phase adsorbée étant égale à m sous la pression P_1 et à la température T_1 . Si à partir de ce point d'équilibre A (fig. 5) l'échantillon est soumis à une montée de température lente et régulière et que simultanément on

Principe du tracé direct des isostères

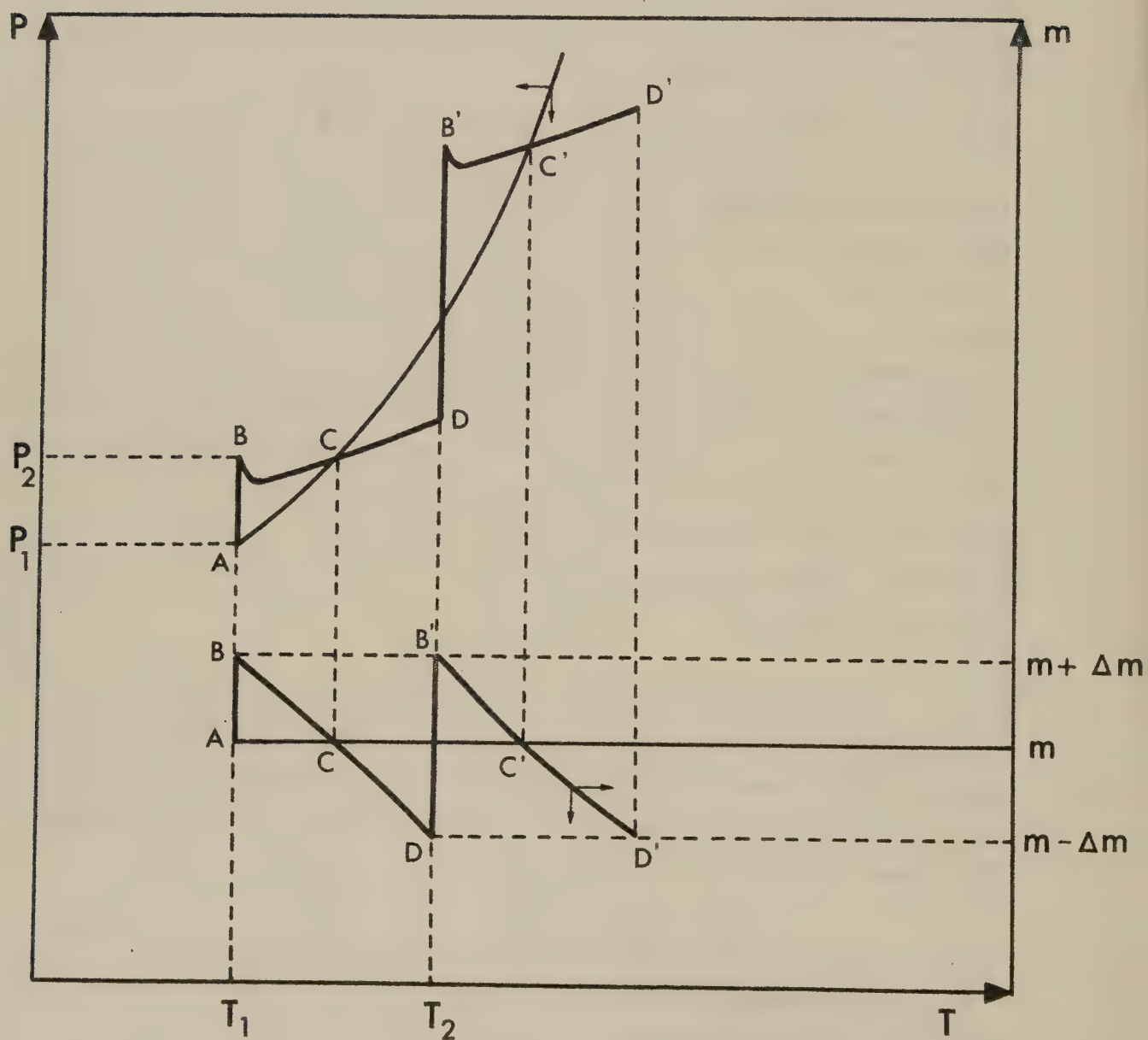


Figure 5

introduise dans l'enceinte réactionnelle une quantité de vapeur d'eau telle que la pression P_2 soit supérieure à la pression d'équilibre P_1 à la température T_1 (point B) le système évolue de l'état représenté par le point B vers l'état représenté par le point D en passant par le point d'équilibre C correspondant à l'isostère de masse m .

En effet la vitesse de variation de la température en fonction du temps est choisie suivant les mêmes critères que pour le tracé des courbes isobares par variation lente de température de sorte que chaque point du segment BD peut être considéré comme un point d'équilibre. Si l'on représente la variation de la masse en fonction de la température (fig. 5), au point A la masse est m , au point B elle est égale à $m + \Delta m$. Les coordonnées du point d'équilibre cherché sont celles du point du segment BD pour lequel la masse est égale à m (point C).

Au point D une nouvelle quantité de gaz est introduite : le processus décrit se renouvelle. En suivant simultanément la variation de la pression P et de la masse m en fonction de la température T on détermine une série de points d'équilibre C, C'... correspondant à l'isostère de masse m .

CHAPITRE III

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les méthodes expérimentales utilisées au cours de ce travail sont la thermogravimétrie (A.T.G.), l'analyse thermique différentielle (A.T.D.), et la diffraction des rayons X. Elles ont été spécialement adaptées à l'étude des systèmes : solide - vapeur d'eau.

A - REALISATION D'UNE PRESSION DE VAPEUR D'EAU DETERMINEE.

Le principe est basé sur la variation de la tension de vapeur de l'eau en fonction de la température.

Quelle que soit la méthode envisagée (A.T.G., A.T.D., ou diffraction des rayons X), l'enceinte réactionnelle est reliée au système constitué de la façon suivante (fig. 6) : de l'eau distillée, dégazée, contenue dans un réservoir est maintenue à une température constante T_0 , à l'aide d'une circulation d'eau. La pression de vapeur d'eau qui s'établit est fonction seulement de la température T_0 . Afin que l'eau de ce récipient constitue le point le plus froid de l'installation, et fixe de ce fait la pression d'eau à l'intérieur de l'appareil, tout le reste de l'appareillage est maintenu à une température supérieure à T_0 . Ce dispositif constitue une régulation automatique de la pression ; en effet, toute augmentation de pression provoquée par une déshydratation entraîne une condensation dans le réservoir, toute diminution de pression provoquée par une réhydratation entraîne une évaporation. L'importante surface de contact entre l'eau et sa vapeur à l'intérieur de la réserve, la grande section des tubes de raccordement à l'enceinte réactionnelle, ainsi que la

présence du plus petit nombre de coudes, permettent une diffusion instantanée de la vapeur d'eau au niveau de l'échantillon. La pression de vapeur d'eau qui s'établit alors est constante à $\pm 1/10$ de torr. La pression de vapeur d'eau en fonction de T_0 est donnée directement dans les tables de valeurs internationales. Un manomètre différentiel placé dans l'installation sert de moyen de contrôle.

Ce système décrit par A. TISELIUS et S. BROHULT (28) a été repris et adapté par F. LAVANANT (29) sous le nom de "point froid".

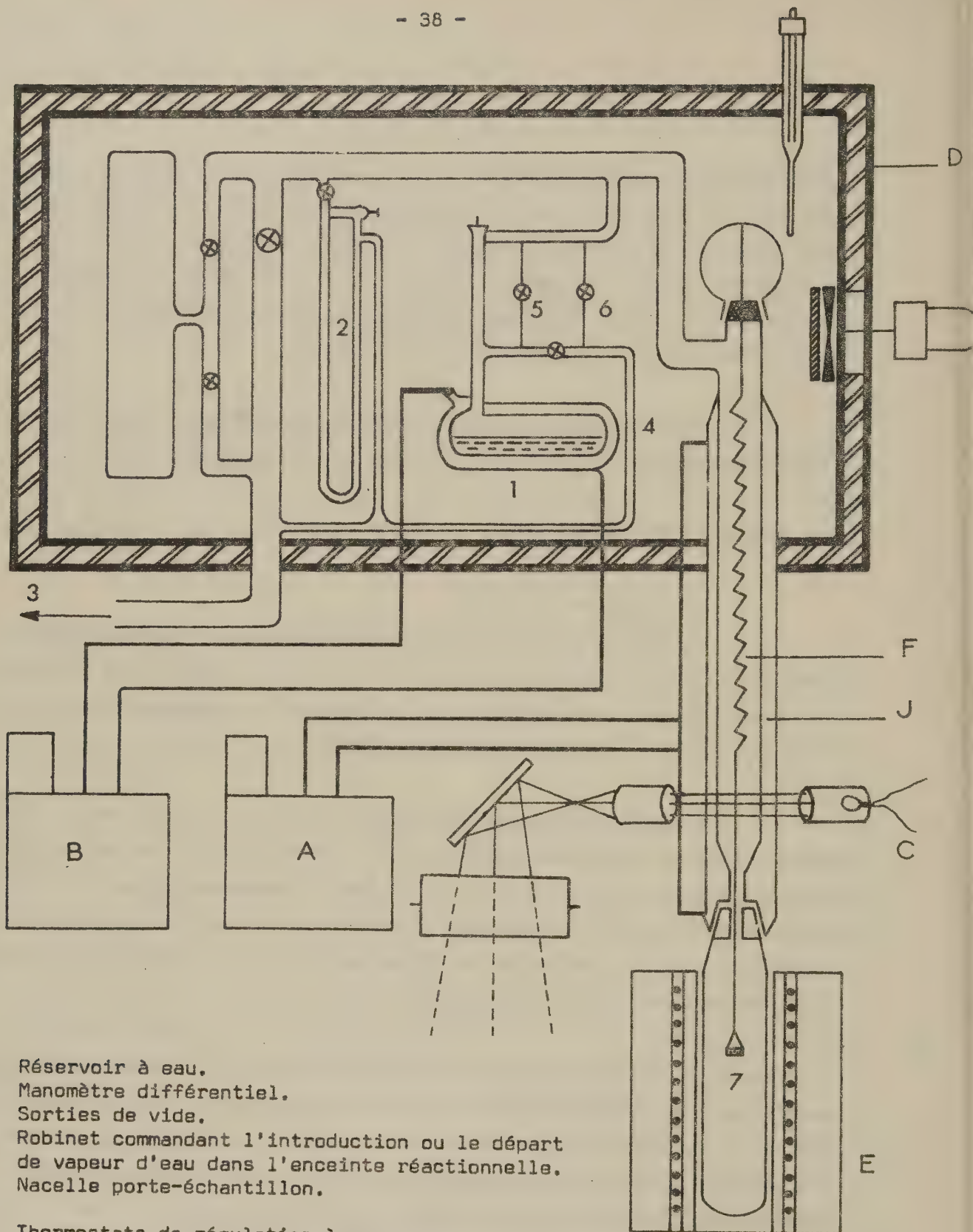
B - ENCEINTES REACTIONNELLES.

1 - Thermogravimétrie.

Les déshydratations et les réhydratations ont été effectuées dans une balance à hélice de quartz, type Mac BAIN, spécialement adaptée à l'étude des hydrates (29) (fig. 6) et munie d'un enregistrement optique dont le principe a été proposé par P. BARRET (30).

Le système d'enregistrement consiste à envoyer, au moyen d'un système optique approprié (objectif, miroirs plans,) sur la cellule d'un suiveur de spot, l'image grossie d'une fente lumineuse solidaire du fil de suspension, reliant le ressort de quartz et la nacelle. La sensibilité de ce système est fonction de celle du ressort, de la longueur du bras optique et du grossissement de l'objectif.

La jaquette entourant l'hélice de quartz et le rodage de raccordement au tube laboratoire sont munis d'une double paroi dans laquelle circule de l'eau thermorégulée à une température T supérieure à T_0 , température du "point froid". Pour chaque température T , un étalonnage précis du ressort est effectué. Dans l'ensemble de nos expériences, la perte en eau maximale n'a pas dépassé 8 mg, et quelle que soit la sensibilité du ressort envisagé (de 0,3 à 1 mm d'élongation par milligramme de charge), nous



- 1 Réservoir à eau.
- 2 Manomètre différentiel.
- 3-4 Sorties de vide.
- 5-6 Robinet commandant l'introduction ou le départ de vapeur d'eau dans l'enceinte réactionnelle.
- 7 Nacelle porte-échantillon.

- A-B Thermostats de régulation à eau.
- C Dispositif d'enregistrement optique.
- D Thermostat à air pulsé.
- E Four à résistances chauffantes.
- F Hélice de quartz.
- J Jaquette thermorégulée.

Figure 6

Schéma de la thermobalance

avons toujours eu une élévation du ressort proportionnelle à la variation de masse. Nous avons combiné le grossissement de l'objectif et la distance objectif-cellule, pour qu'un déplacement de 1 mm sur notre enregistreur corresponde à une variation de masse de l'ordre de 0,02 mg à 0,03 mg, ce qui nous a donné dans le cas de la heulandite et de la stilbite sur le diagramme enregistré une sensibilité de $\frac{2}{100}$ de mole d'eau par millimètre.

La nacelle contenant l'échantillon à étudier, placée à l'intérieur du tube laboratoire, est chauffée, suivant le domaine de température choisi, par un bain d'eau thermorégulé (20°C - 95°C) ou par un four (80°C - 450°C). Pour éviter toute condensation, le tube laboratoire est entièrement plongé dans le bain d'eau ou dans le four comme le montrent les figures 7 et 8.

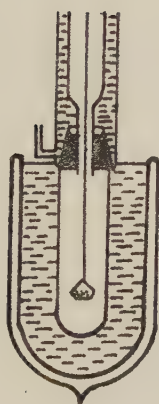


Figure 7

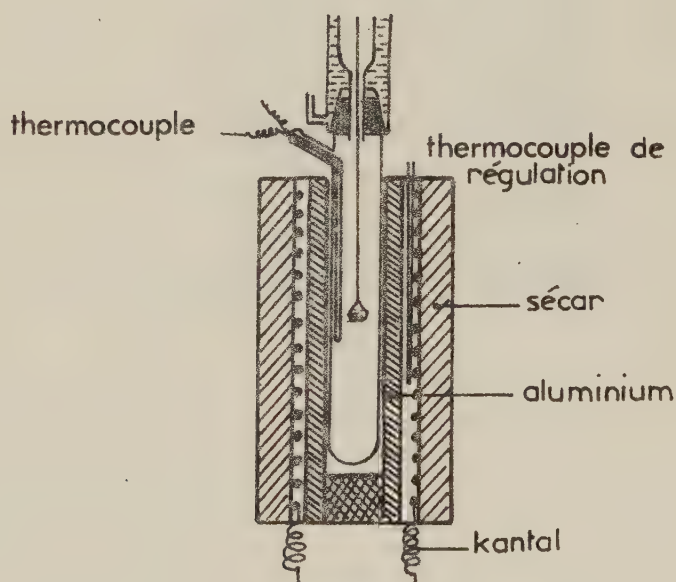


Figure 8

Une circulation d'eau maintient une température, constante au 1/10 de degré, qui est mesurée au moyen d'un thermomètre à mercure au 1/100 (fig. 7).

Le four est constitué par un bobinage autour d'une gaine en aluminium destinée à allonger la zone isotherme au niveau de la nacelle. La température est mesurée le plus près possible de l'échantillon, à l'intérieur ou à l'extérieur du tube laboratoire suivant le type d'expérience envisagé, par des thermocouples B.T.E. - C.T.E. préalablement étalonnés (fig. 8).

Le four est alimenté par un auto-transformateur. Nous avons opéré, d'une part, par palier de température en régulant par "tout ou rien" à l'aide d'un régulateur galvanométrique, dont la commande est assurée par des thermocouples B.T.E.- C.T.E., placés au voisinage immédiat du résistor, d'autre part, par montée de température, grâce au système suivant : sur l'axe de l'auto-transformateur est disposé une came ayant la forme d'une spirale logarithmique ; un fil relié à un moteur synchrone réalise l'entraînement de ce profil ; la puissance de départ conditionne la vitesse de montée de température qui, ainsi réalisée, est de l'ordre de 3°C/heure à 25°C/heure. La descente de température est plus difficile à régler en raison de l'inertie du four, plus particulièrement lorsque la température est proche de l'ambiante, Nous l'avons fragmentée en petits intervalles de température.

2 - Micro-analyse thermique différentielle.

Le système analyseur utilisé est celui préconisé par Ch. MAZIERES (31). L'étude particulière des systèmes solide-vapeur d'eau a nécessité la réalisation de trois cupules identiques en nickel dont le fond est constitué par des têtes de couples B.T.E. - C.T.E.

Ces cupules ont 4 mm de diamètre, 1 mm d'épaisseur et contiennent de très faibles quantités de produit, environ 5 mg. Leur forme aplatie permet

d'obtenir une grande surface de contact entre les grains de la substance étudiée et la vapeur d'eau (32) (33).

Les trois têtes de couples (une pour la température, les deux autres montées en opposition formant le système différentiel) sont placées dans un même plan horizontal, distribuées à une distance identique d'un axe vertical de manière à former entre elles un angle de 120° par rapport à cet axe (fig. 9).



Figure 9

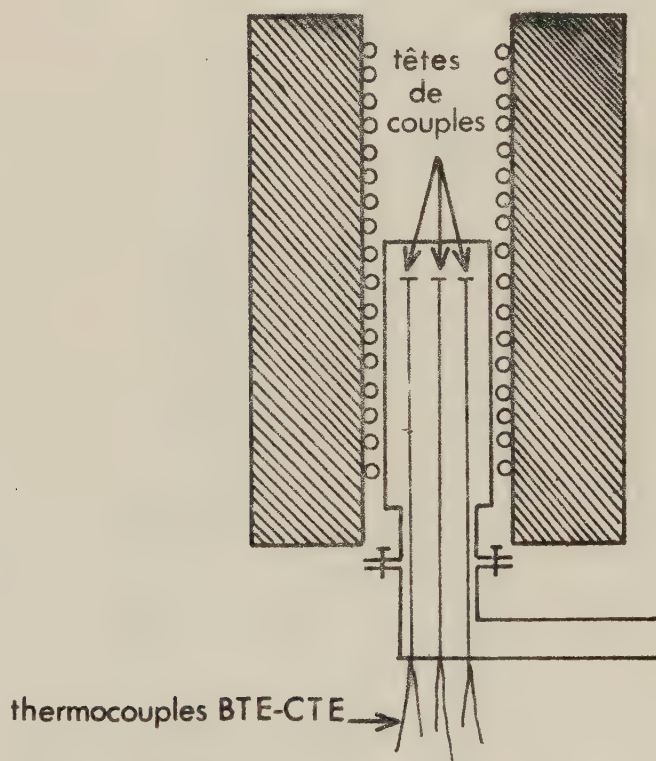


Figure 10

L'échantillon est chauffé par un four entourant le système analyseur de telle sorte que l'axe vertical du four coïncide avec l'axe vertical de l'analyseur (fig. 10).

Les vitesses de montée ou de descente de température, obtenues à partir du dispositif à came précédemment décrit, sont de l'ordre de 20 à 25°C/heure.

Les diagrammes $\Delta t = f(t)$ sont enregistrés avec un appareil type (X,Y). Pour l'étude des effets thermiques engendrés par les zéolites, il s'est avéré préférable d'utiliser la plus grande sensibilité pour l'axe Y des Δt : un millimètre d'enregistrement correspond alors à une variation de température de 0,015°C.

3 - Diffraction des rayons X.

Nous avons utilisé la cellule chauffante P. BARRET et N. GERARD (34) pour diffractométrie X, mise au point au laboratoire. Nous n'en référons pas ici une description détaillée. Notons seulement que l'échantillon étudié est placé dans un four, sous une pression de vapeur d'eau constante et qu'il est soumis simultanément :

- . au rayonnement K_{α} du cuivre
- . à une rotation suivant un petit domaine angulaire choisi
- . à une montée linéaire de température.

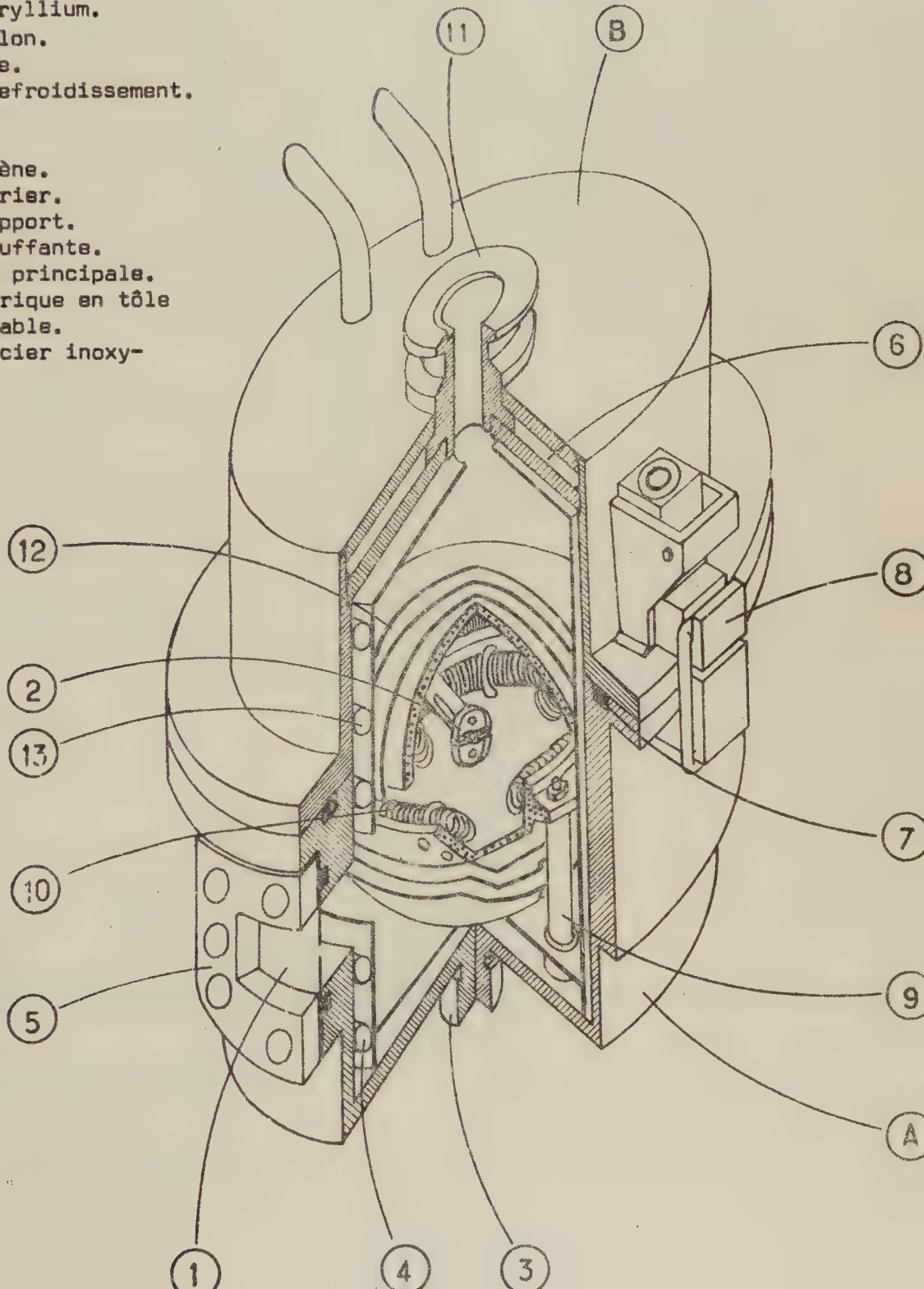
Cette méthode dite de "balayage", permet de repérer une modification de structure, à une température et une pression bien déterminées, au moyen du changement de l'emplacement et de l'intensité d'un petit groupe de raies convenablement choisies (35) (36) (fig. 11).

4 - Méthodes couplées.

Le couplage de deux méthodes présente un très grand intérêt, du fait qu'il permet d'effectuer des expériences donnant des résultats simultanés et complémentaires, dans les mêmes conditions expérimentales de température et de pression. Les trois techniques exposées précédemment ont été couplées deux à deux.

Figure 11- Cellule chauffante- Coupe schématique

- A et B Deux parties formant le four.
1 Fenêtres de béryllium.
2 Porte échantillon.
3 Nez de centrage.
4 Serpentin de refroidissement.
5 Contreplaque.
6 Double fond.
7 Point de néoprène.
8 Fixations à étrier.
9 Colonnnettes support.
10 Résistance chauffante.
11 Sortie de vide principale.
12 Ecran hémisphérique en tôle d'acier inoxydable.
13 Serpentin en acier inoxydable.



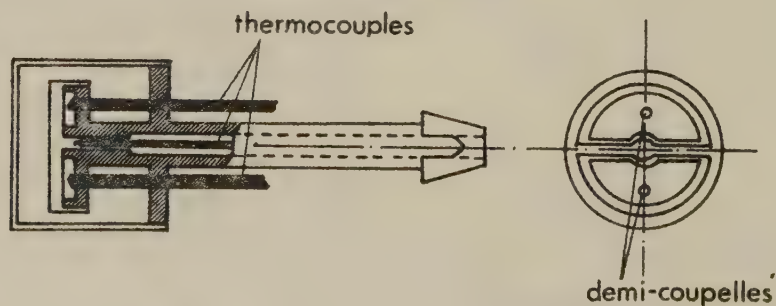
a - Thermogravimétrie et analyse thermique différentielle.

A l'intérieur du tube laboratoire de la balance, le plus près possible de la nacelle sont placées les trois têtes de couples formant le système analyseur de l'A.T.D. comme le montre la figure 12. Un tube de cuivre, d'une dizaine de centimètres de longueur, partiellement fermé par des diaphragmes entoure la nacelle et les têtes de couples, et forme une cavité isotherme à l'intérieur de laquelle l'écart maximal de température reste inférieur à $0,5^{\circ}\text{C}$ (32) (33). L'enregistrement simultané de la température, de diagramme A.T.D. et de la variation de masse permet de situer avec précision les effets thermiques par rapport à la variation de masse.

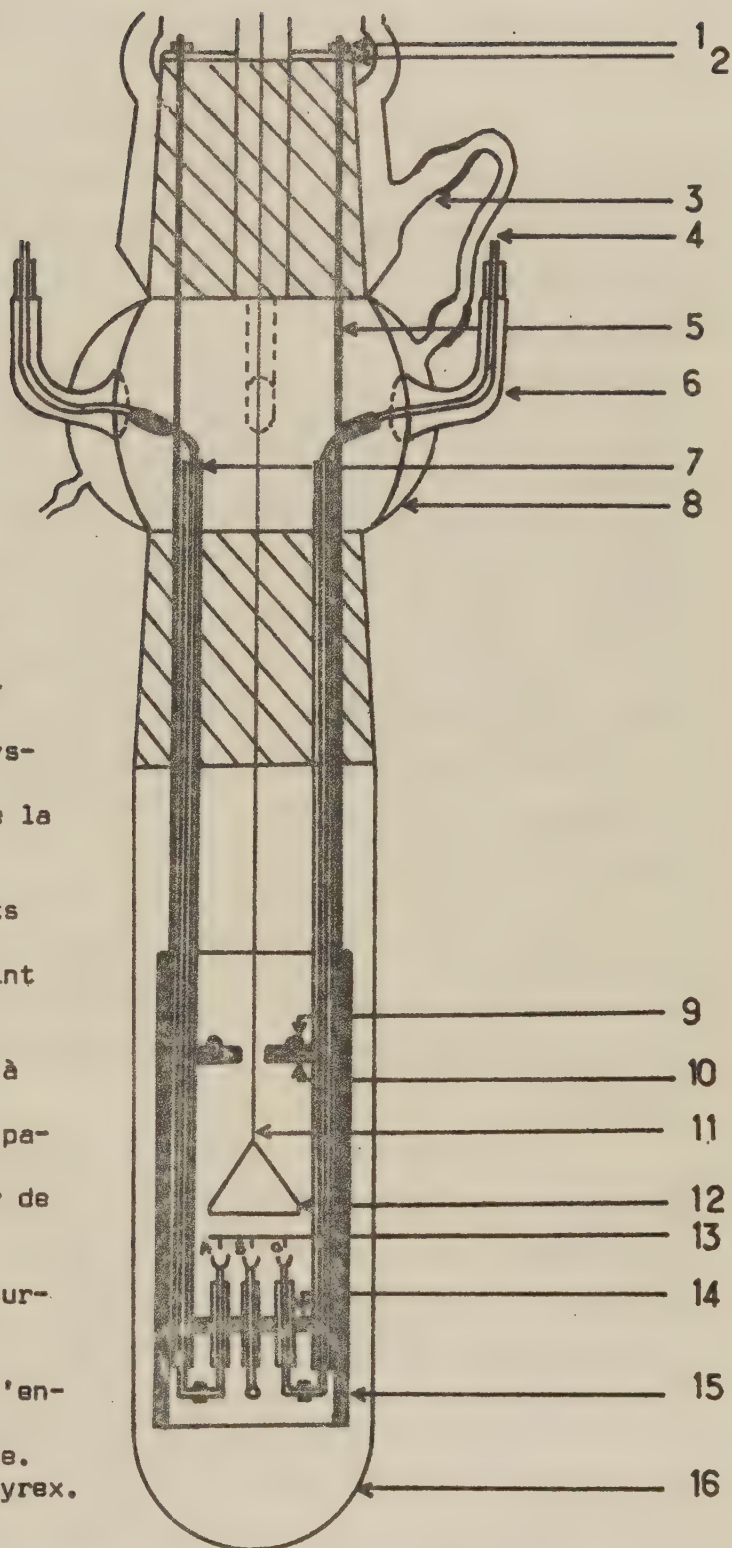
b - Diffraction des rayons X et analyse thermique différentielle.

Le porte échantillon de la cellule chauffante de diffractométrie X, séparé en deux demi-coupelles, constitue les têtes de couples de l'A.T.D. ; l'une est remplie du produit à étudier l'autre du produit de référence. L'enregistrement simultané du diagramme A.T.D., de la température et du spectre de diffraction des rayons X permet de situer avec précision les effets thermiques dus aux transformations structurales (fig. 13).

Figure 13



Porte-échantillon pour couplage ATD - RX



- 1 Extrémité filetée d'un des trois guides-supports permettant le centrage du système.
- 2 Diaphragme supportant le système.
- 3 Extrémité de la jaquette de la thermobalance.
- 4 Fils du thermocouple.
- 5 Un des trois guide -supports en métal inoxydable.
- 6 Sortie de thermocouple (joint en "araldite").
- 7 Tube bifilaire en silice.
- 8 Pièce en verre pyrex fixe, à double parois.
- 9 Goupille de fixation de la paroi latérale.
- 10 Diaphragme mobile supérieur de l'enceinte.
- 11 Suspension de la nacelle.
- 12 Nacelle plate de 2 cm² de surface.
- 13 Coupelles en platine.
- 14 Disque plein inférieur de l'enceinte.
- 15 Paroi latérale de l'enceinte.
- 16 Tube laboratoire en verre pyrex.

Figure 12
ATD, ATG couplées

C - REALISATION DU TRACE AUTOMATIQUE DES ISOSTERES.

La détermination correcte et précise des isostères dont l'importance apparaîtra tout au long de ce travail nous a amenés à concevoir et à réaliser un appareillage automatique pour le tracé des courbes $(P,T)_m$, d'après la méthode A. COINTOT et P. BARRET (27), dont le principe est exposé au chapitre II.

Le schéma du montage est le suivant (fig. 14).

- Sur le chariot portant la cellule de l'enregistreur de masse, est placé un minirupteur. Lorsque la masse de l'échantillon atteint la valeur correspondant à la position de celui-ci, le déplacement de la cellule déclanche sa fermeture. Ce minirupteur est intégré dans le circuit de commande d'une électrovanne qui relie le "point froid" à l'enceinte réactionnelle. Si l'on opère en montée de température, la pression dans le point froid est supérieure à la pression dans la balance de sorte que l'ouverture de l'électrovanne entraîne une augmentation de la pression dans l'enceinte réactionnelle. En descente de température, la pression dans le "point froid" est inférieure à la pression à l'intérieur de la balance, l'ouverture de l'électrovanne entraîne une diminution de la pression dans l'enceinte réactionnelle. Un relai temporisé placé également dans le circuit de commande de l'électrovanne permet de fixer le temps d'ouverture de celle-ci et aussi d'obtenir des variations de pression plus ou moins importantes.

- L'introduction du gaz crée des oscillations du ressort de quartz provoquant une suite d'ouverture et de fermeture de l'électrovanne qui ne correspondent pas à une variation de masse réelle de l'échantillon. Afin d'éviter ce phénomène parasite, le minirupteur, après sa fermeture, reste "verrouillé" en position fermée pendant 40 secondes environ, temps supérieur à la durée des oscillations (20 secondes environ).

- Les montées et descentes de température sont réalisées au moyen du dispositif décrit précédemment. Les variations de pression dans l'enceinte réactionnelle sont enregistrées à l'aide d'un manomètre différentiel à mercure, d'un suiveur de niveau et d'un potentiomètre enregistreur.

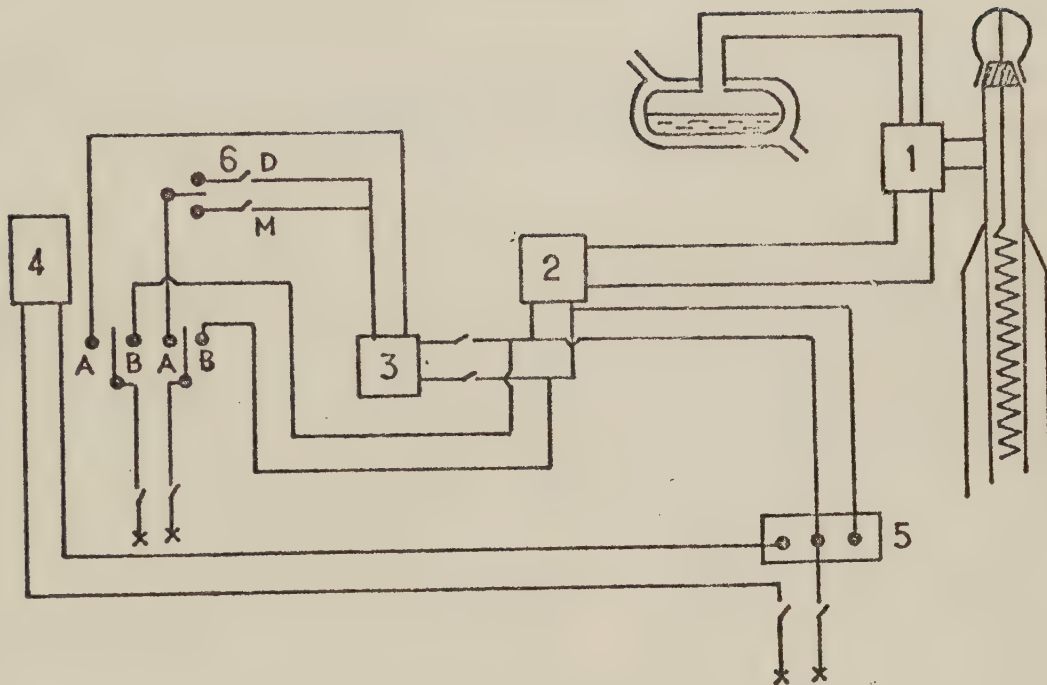


Figure 14

- 1 Electrovanne.
- 2 Redresseur.
- 3 Relais temporisé.
- 4 Système de verrouillage.
- 5 Minuterie commandant le verrouillage.
- 6 Minirupteur D descente de température
M montée de température
- A et B Inverseurs.

CHAPITRE IV

DESHYDRATATION - REHYDRATATION DE LA HEULANDITE, DE LA STILBITE ET DE LA ZEOLITE SYNTHETIQUE 4A

La déshydratation et la réhydratation de la heulandite, de la stilbite et de la zéolite synthétique 4A ont systématiquement été étudiées par trois méthodes gravimétriques indépendantes les unes des autres. Ces trois méthodes, dont le principe est donné dans le chapitre II sont :

- La méthode dynamique isobare, qui permet d'obtenir le réseau de courbes $(n,T)_P$, par variation lente de température,
- la méthode d'équilibre isotherme, point par point, qui permet de tracer le réseau de courbes $(n,P)_T$,
- la méthode d'équilibre isostère donnant le réseau de courbes $(P,T)_n$.

Des thermogrammes, enregistrés par analyse thermique différentielle sous pression de vapeur d'eau constante et des spectres de diffraction de rayons X, viennent compléter les résultats expérimentaux.

Dans ce chapitre, nous ne donnerons que les aspects qualitatifs de la déshydratation et de la réhydratation. Les modifications structurales d'une part, et les grandeurs thermodynamiques d'autre part, seront analysées en détail dans les chapitres VI et VII.

A - ETUDE DE LA HEULANDITE.

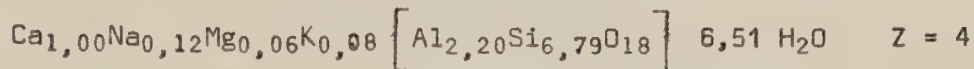
L'échantillon de heulandite naturelle, dont nous nous sommes servis pour notre étude, a une densité de 2,22. A partir de la composition centésimale (tableau II) et du volume de la maille élémentaire (chapitre V), nous avons pu dénombrer les différents atomes formant le motif

TABLEAU II

Analyse totale de la stilbite et de la heulandite.

Constituant	% poids		Constituant	Coefficient	
	heulandite	stilbite		heulandite 1/4 cellule élémentaire	stilbite 1/8 cellule élémentaire
H_2O^-	1,23	1,73	O	17,50	17,63
H_2O^+	15,21	17,16	Si	6,62	6,63
SiO_2	57,25	55,78	Al	2,14	2,14
Al_2O_3	15,72	15,26	Ca	0,98	1,06
CaO	7,92	8,34	Na	0,11	0,11
MgO	0,24	0,11	Mg	0,06	0,02
K_2O	0,52	0,51	K	0,08	0,09
Na_2O	0,97	0,51	H_2O	6,33	7,50

cristallin (tableau II). Le nombre total d'atomes d'oxygène des tétraèdres RO_4 étant peu différent de 18, valeur caractéristique de la structure de cette zéolite, nous adopterons comme formule chimique :



I - CARACTÈRES SPECIFIQUES DES DIFFERENTS TYPES D'EAU.

Bien que les 6,51 molécules d'eau contenues dans une molécule de heulandite semblent toutes logées dans les canaux de la structure cristalline, elles ne sont pas uniformément liées au réseau. L'étude physicochimique du phénomène de déshydratation-réhydratation, au moyen du tracé des isobares et des isothermes (figures 15 et 16), confirme l'existence de trois types de liaison de l'eau, déjà signalés dans la littérature ; en effet ces courbes présentent un accident entre les degrés d'hydratation 3,2 H_2O et 2 H_2O .

1 - Domaine d'hydratation 6,51 H_2O - 3,2 H_2O ou eau typiquement zéolitique.

Le départ continu de ces molécules d'eau permet d'obtenir une infinité de composés de formule $Heu (6,51-x) H_2O$ avec $0 < x < 3,3$ appartenant à la même phase, de structure pseudo-orthorhombique. Les caractères spécifiques que présente cette eau, au cours du phénomène déshydratation-réhydratation sont les suivants :

a - Aucun pic thermique n'est décelable par microanalyse thermique différentielle (fig. 15).

Seule une légère dépression continue par rapport à la ligne de base signale la présence d'un effet thermique très faible (endothermique par montée de température, exothermique par descente de température) dû au départ ou à la réintégration de l'eau dans le réseau.

b - Aucune modification, ni dans les espacements relatifs, ni dans les intensités des raies du diffractogramme de la heulandite initiale n'est observable.

Heulandite : tracé d'une isobare

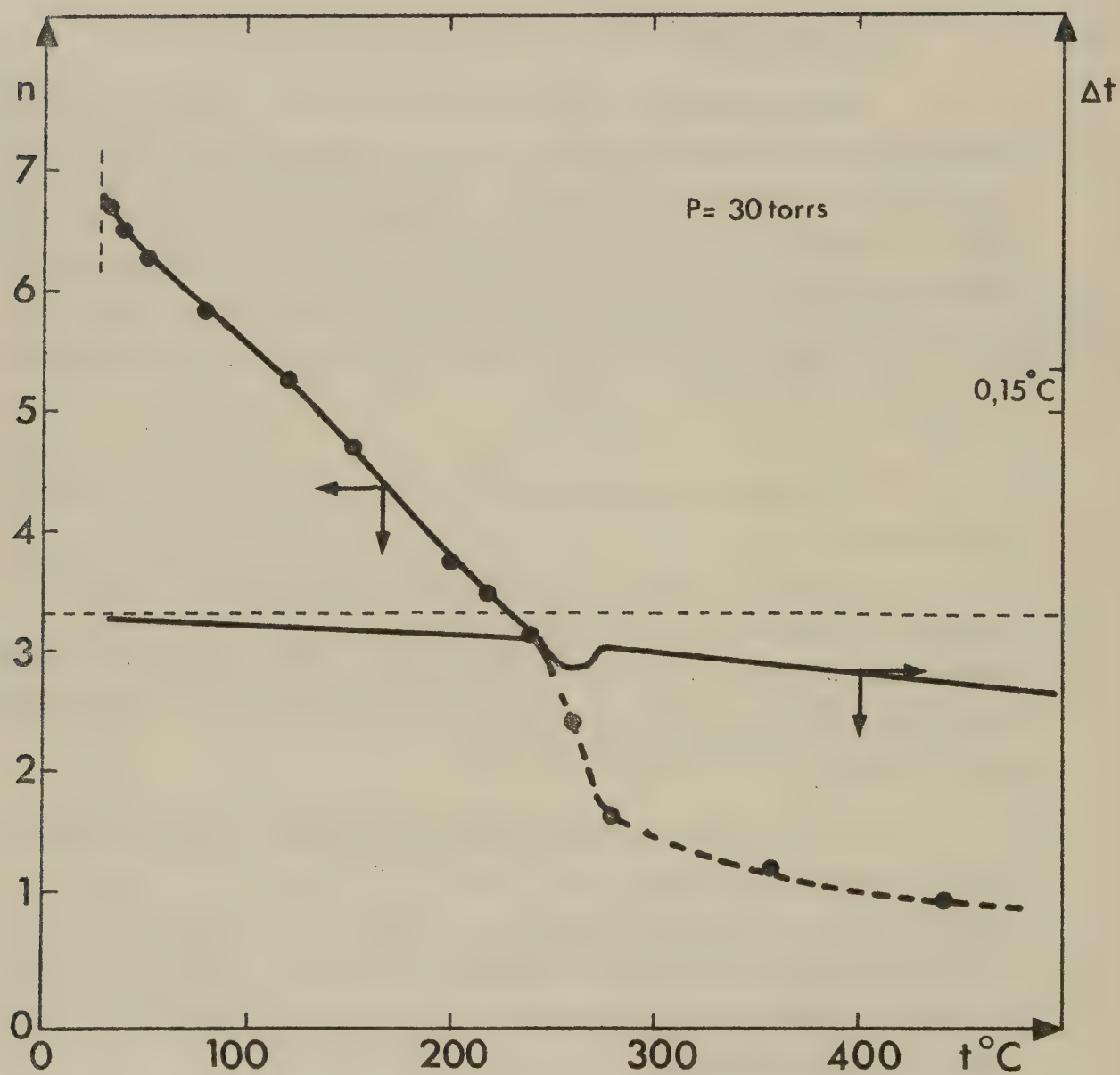


Figure 15

Heulandite : réseau d'isothermes

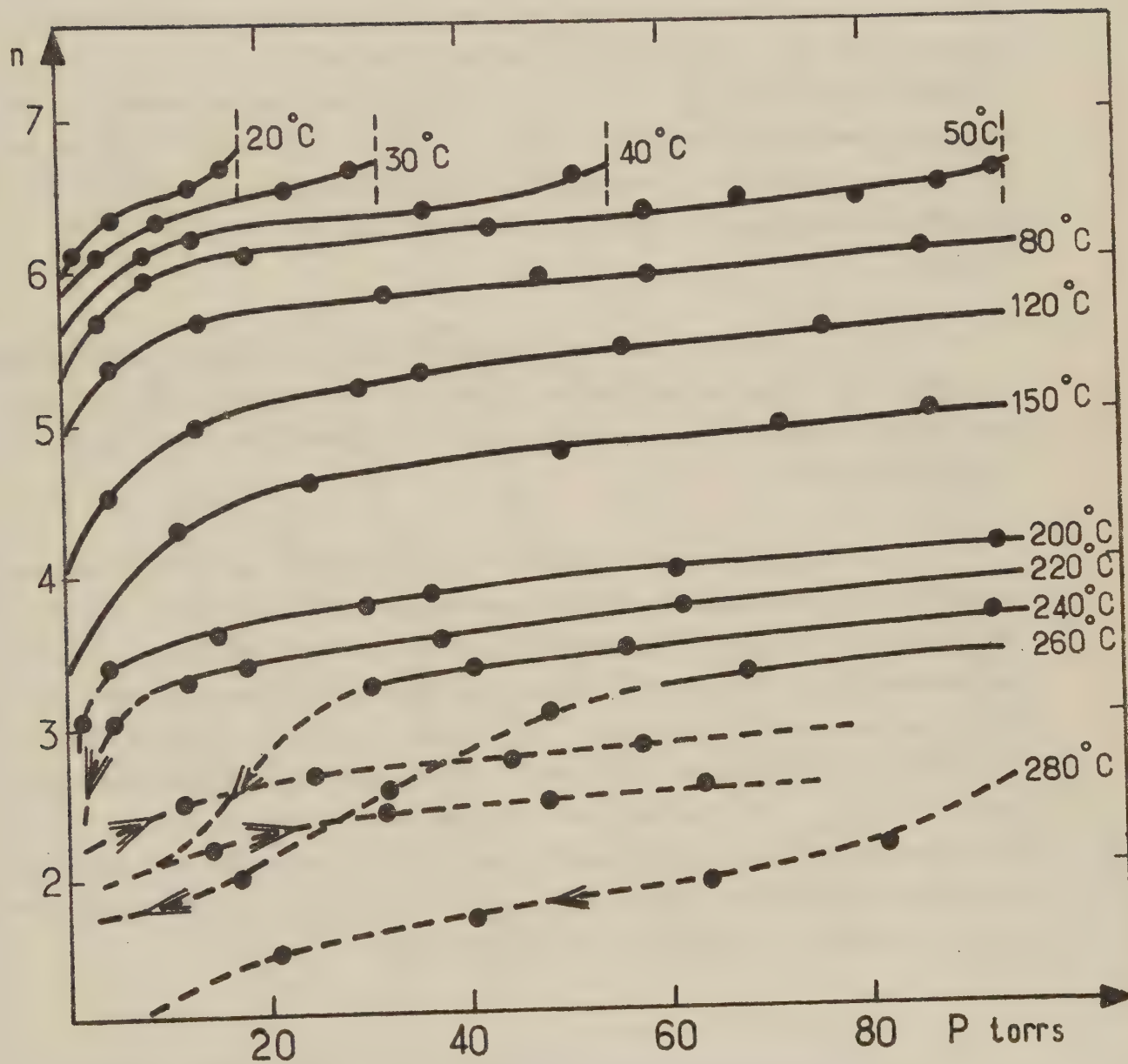


Figure 16

c - Le départ et la réintégration de l'eau dans le réseau cristallin s'effectuent sans cycle d'hystérésis (figures 15 et 16).

d - Chaque point de la courbe isobare obtenue par variation linéaire de température pour des vitesses variant entre 3 et 20°C/heure représente un état d'équilibre du système divariant.

La valeur du rapport $\frac{\Delta n}{\Delta t}$, où Δn et Δt représentent respectivement la variation du nombre de molécules d'eau par molécule de heulandite et la variation de température correspondante pour des vitesses de montée ou de descente de température allant de 3 à 20°C/heure, est égale à 0,02 mole.degré⁻¹.

e - Les valeurs des enthalpies et des entropies isostériques de désorption, déduites des courbes à taux de remplissage θ constant sont de l'ordre de grandeur de l'enthalpie et de l'entropie de vaporisation de l'eau physisorbée.

Il ressort de ces différentes observations, que ces 3,3 molécules d'eau sont extrêmement mobiles. Les échanges entre la phase vapeur et la phase adsorbée sont instantanés et parfaitement réversibles. L'absence de métastabilité entraîne que, quelle que soit la méthode envisagée, il existe un seul état d'équilibre : $(n, P)_T$, $(P, T)_n$ et $(T, n)_P$. Nous avons représenté ce résultat par le tracé du réseau des transformées linéaires $\log P = f\left(\frac{1}{T}\right)_n$. Ces droites sont obtenues à partir des isobares, des isostères et des isothermes, déterminées au moyen des trois méthodes indépendantes précédemment citées (fig. 17). Pour un degré d'hydratation donné n , il existe une seule transformée linéaire.

2 - Eau de structure.

Sur les thermogrammes isobares et isothermes tracés par déshydratation (figures 15 et 16), on distingue deux brusques changements de pente, successivement pour les degrés d'hydratation 3,2 H₂O et 2 H₂O.

Heulandite

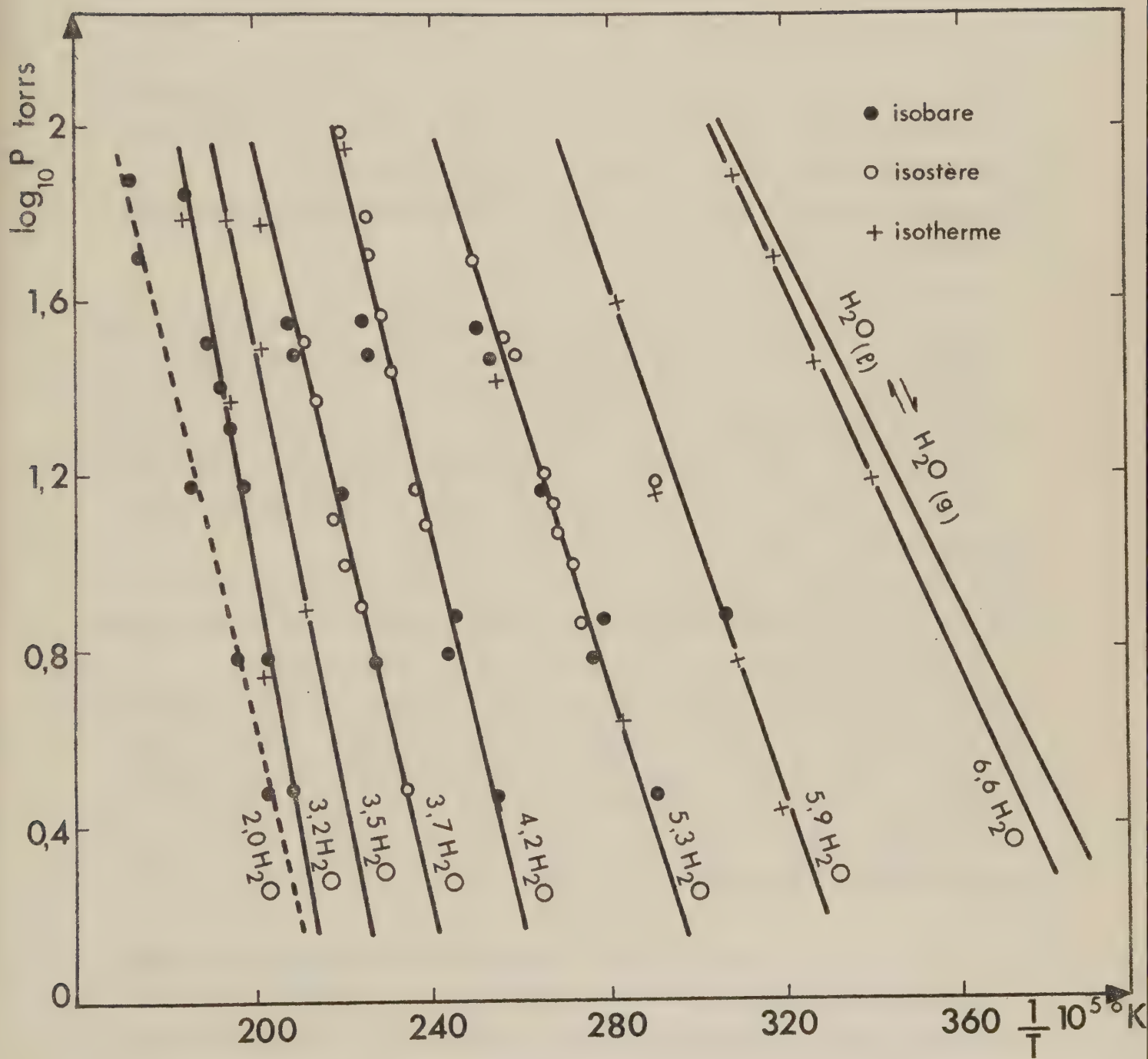


Figure 17

Domaine d'hydratation $3,2 \text{ H}_2\text{O} - 2 \text{ H}_2\text{O}$ ou eau de structure de type I.

Le type de liaison correspondant au domaine $3,2 \text{ H}_2\text{O} - 2 \text{ H}_2\text{O}$ est caractérisé par les faits suivants :

a - *Le départ de l'eau provoque la contraction progressive et irréversible du réseau monoclinique de la heulandite et l'apparition simultanée du réseau orthorhombique de la métaheulandite.*

Il semble que dans le cas d'une telle transformation, on puisse parler de *réaction orientée*.

b - *Le départ de l'eau s'accompagne d'un faible effet endothermique irréversible, donnant lieu en A.T.D. à un pic très étalé. La réintégration de l'eau dans le réseau a lieu sans effet thermique apparent. Une deuxième déshydratation s'effectue sans effet thermique, ce qui tend à prouver que le pic endothermique enregistré lors de la première déshydratation est dû à la contraction irréversible du réseau monoclinique (fig. 15).*

c - *Le premier départ et la réintégration de cette eau dans le réseau s'effectuent suivant des courbes non superposables.*

Cette molécule d'eau quitte brusquement le cristal, mais sa réintégration dans le réseau se fait beaucoup plus lentement (figures 15 et 16). Le rapport $\frac{\Delta n}{\Delta t} = 0,06 \text{ mole.}^\circ\text{C}^{-1}$ demeure constant pour des montées de température variant de 3 à 20°C/heure , mais prend pour le phénomène inverse des valeurs beaucoup plus faibles et qui dépendent de la vitesse de descente de température.

d - *Aucun point des courbes isobares obtenues par montée et descente linéaire et lente de température ne correspond à un état d'équilibre. Il est nécessaire dans ce domaine d'opérer par "points d'équilibre obtenus par méthode statique", et non par variation même lente de température.*

Domaine d'hydratation 2 H₂O-anhydre ou eau de structure de type II.

Lorsque la composition Heu 2 H₂O est atteinte, on constate une nette modification de la structure cristalline par rapport à la structure du composé initial. La mise en place du réseau orthorhombique de la métaheulandite est alors terminée.

Le domaine d'hydratation 2 H₂O-anhydre possède les propriétés suivantes :

a - *Entre les degrés d'hydratation 2 H₂O et 1,5 H₂O le réseau orthorhombique de la métaheulandite ne subit aucune modification apparente.*

b - *La déshydratation de la métaheulandite 1,5 H₂O provoque une amorphisation progressive et irréversible du réseau. Le composé à 1 H₂O est partiellement amorphe aux rayons X.*

c - *Le départ de l'eau s'accompagne d'un très faible effet endothermique continu et irréversible.*

d - *La réhydratation de la métaheulandite de degré d'hydratation compris entre 2 H₂O et 1,5 H₂O donne un produit final de degré d'hydratation 5,5 H₂O appartenant à un nouveau réseau également orthorhombique.*

e - *Le premier départ et la réintégration d'une quantité quelconque d'eau dans ce domaine s'effectuent suivant des courbes non superposables (fig. 16).*

f - *Aucun point des courbes isobares obtenues par montée et descente linéaire et lente de température ne représente un état d'équilibre.*

Analyse des différents caractères.

De ces observations il résulte que, dans le domaine de l'eau de structure les courbes (P,T)_n, obtenues au cours de la première déshydratation par méthode statique ne sont pas des courbes d'équilibre. En effet elles ne

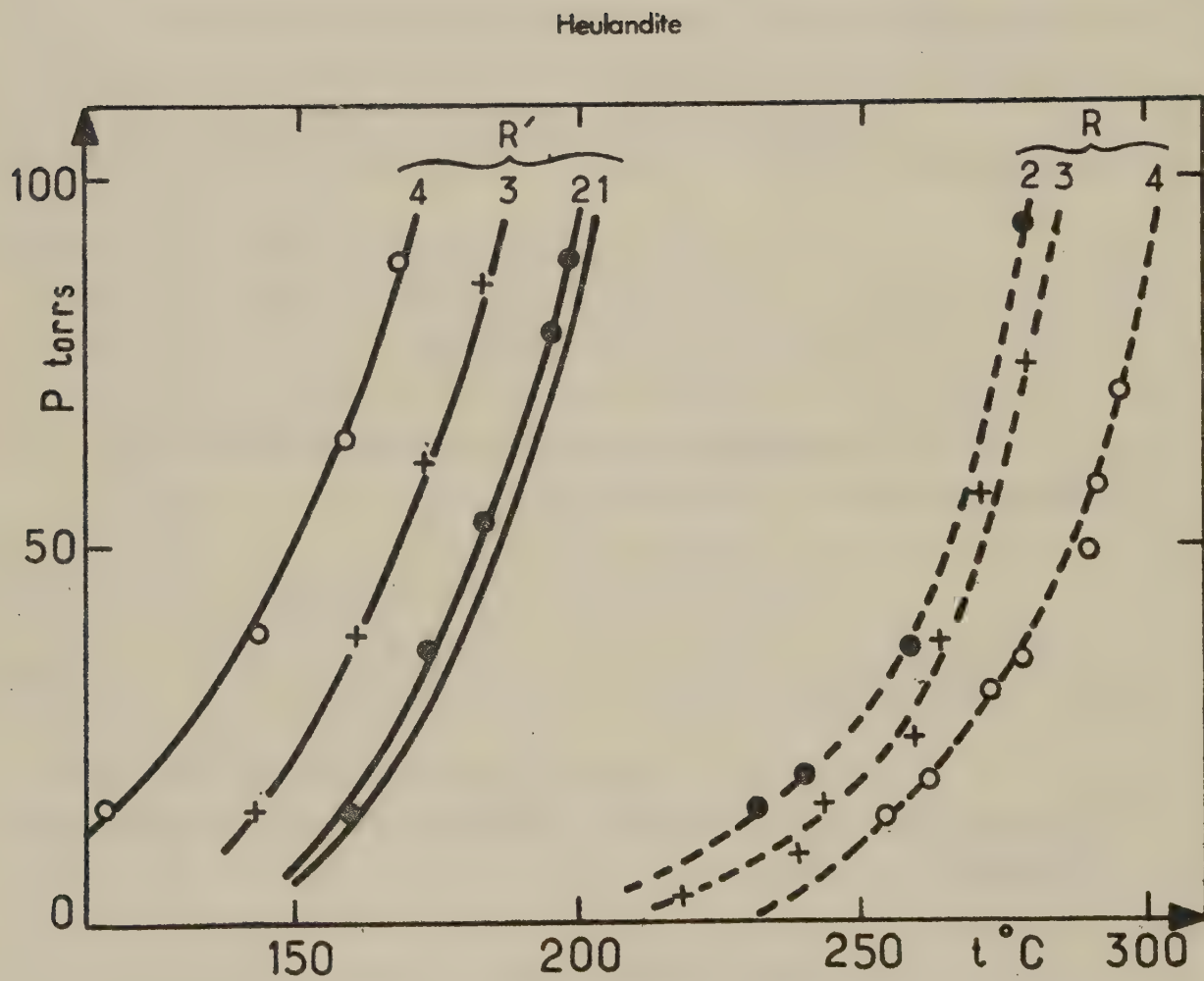


Figure 18

peuvent être tracées que par déshydratation : ce sont des courbes de vitesse de déshydratation nulle. Ce résultat provient du fait que la transformation irréversible de la structure zéolitique se produit de manière continue en fonction du départ d'eau et modifie à jamais, en tout point, la courbe de réhydratation ultérieure. Elles possèdent cependant la propriété d'être isostructurales : à chaque degré d'hydratation correspond une courbe $(P,T)_n$, caractérisée par une structure propre.

Afin de préciser l'influence du degré de déshydratation de l'échantillon initial sur le phénomène de réhydratation - déshydratation ultérieure, nous avons tracé expérimentalement une série de courbes $(P,T)_n$ définies de la manière suivante : (71)

. Les courbes 2, 3 et 4 du réseau R (fig. 18) représentent des courbes de vitesse de déshydratation nulle, respectivement pour des degrés d'hydratation constants n_i : 2,8 H₂O ; 2,2 H₂O et 2 H₂O. Ce sont des courbes isostructurales, de degré de déshydratation constant.

. Les courbes 2, 3 et 4 du réseau R' représentent les courbes d'équilibre de réhydratation - déshydratation, isostères (dans l'exemple proposé ce degré d'hydratation n_r est fixé à 4 H₂O) déterminées à partir d'échantillons initiaux correspondant respectivement aux courbes 2, 3 et 4 du réseau R. Ce sont des courbes d'équilibre qui peuvent être obtenues soit par réhydratation soit par déshydratation, à condition toutefois, que la déshydratation ne soit pas poussée au-delà de n_i . Elles possèdent la même propriété caractéristique que les courbes du réseau R : tout au long de l'une d'entre elles, la structure cristalline de la phase reste inchangée. A chaque courbe du réseau R ou R' correspond un spectre de diffraction de rayons X propre. Ce sont des courbes isostructurales - isostères de réhydratation.

L'examen de ces deux réseaux de courbes suggère plusieurs remarques :

a - La température à laquelle a été porté l'échantillon initial, de degré d'hydratation et de structure fixés, n'a pas d'influence sur la position des courbes isostructurales - isostères de réhydratation.

b - A chaque courbe isostructurale, de degré de déshydratation constant n_i correspond une courbe isostructurale - isostère de degré d'hydratation n_r supérieur à n_i .

c - Les courbes isostructurales - isostères de réhydratation d'un même réseau tel que R', sont d'autant plus décalées vers les fortes pressions et les basses températures, que la valeur du degré de déshydratation n_i de la phase initiale est plus faible.

d - Les courbes isostructurales - isostères de réhydratation étant des courbes d'équilibre, il sera possible d'en tracer les transformées linéaires $\log P = f\left(\frac{1}{T}\right)_n$, et d'en déduire les valeurs des enthalpies et des entropies isostères.

Cette importante conséquence nous permettra de donner quelques indications sur la force des liaisons eau - squelette zéolitique, au cours de la destruction du réseau.

II - DIAGRAMME PRESSION - TEMPERATURE.

Les domaines d'existence de ces trois types d'eau à savoir : $3,2 \text{ H}_2\text{O} < n < 6,51 \text{ H}_2\text{O}$, $2 \text{ H}_2\text{O} < n < 3,2 \text{ H}_2\text{O}$ et $0 < n < 2 \text{ H}_2\text{O}$ sont délimités par les courbes $P = f(T)_n$ correspondant respectivement aux degrés d'hydratation $3,2 \text{ H}_2\text{O}$ et $2 \text{ H}_2\text{O}$. La courbe $(P,T)_{3,2 \text{ H}_2\text{O}}$ peut être considérée à la limite comme une courbe d'équilibre, la courbe $(P,T)_{2 \text{ H}_2\text{O}}$ étant seulement une courbe isostructurale de vitesse de déshydratation nulle (fig. 19) (tableau III).

III - EQUATION DES ISOTHERMES DANS LE DOMAINE DE L'EAU ZEOLITIQUE.

Par analogie à la théorie de l'adsorption nous avons essayé de trouver une transformée linéaire des courbes $(P,\theta)_T$, θ étant le coefficient de remplissage. Ayant défini au chapitre II ce coefficient comme le

Heulandite

Domaine d'existence des différentes sortes d'eau :

- ① Heulandite
- ② Heulandite $\rightarrow$ métaheulandite α
- ③ métaheulandite α

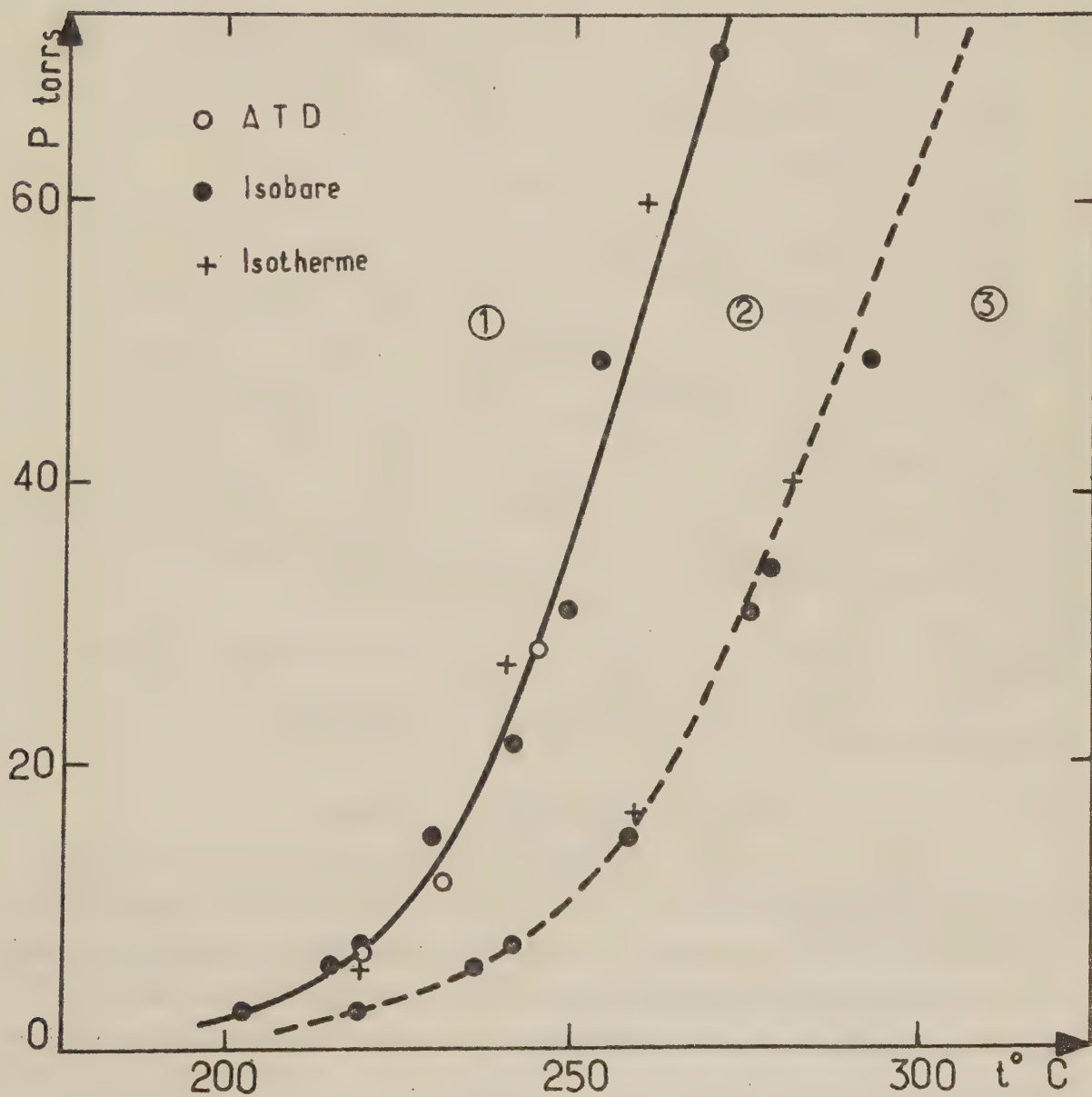


Figure 19

TABLEAU III

Valeurs des pressions et des températures relatives aux deux changements de pente observés sur les courbes isobares et isothermes et à l'effet endothermique obtenu par A.T.D.

Courbe (P,T) _{3,2 H₂O}				Courbe (P,T) _{2 H₂O}		
P torrs	t°C			P torrs	t°C	
	dP = 0	A.T.D.	dT = 0		dP = 0	dT = 0
3	203			3	219	
6	215		220	6	236	
7		220		7,5	241	
7,5	220					
12,5		231				
15	230			15	257	260
21	242					
27			240			
28		245				
31	249			31	275	
49	253			34	278	
				40		280
60			260	49	292	
71	270			71	297	

rapport $\theta = \frac{n(T,P)}{n_m(T,P_0)}$, il nous faut tout d'abord évaluer le nombre maximum de molécules d'eau n_m adsorbées à la saturation.

1 - Quantité d'eau adsorbée à la saturation.

Dans le domaine d'hydratation 6,51 H₂O - 3,2 H₂O nous n'avons observé aucune modification de la structure cristalline. Ce résultat, en accord avec ceux de P. GAUBERT (14) sur les mesures de densité, nous permet de supposer que la charpente zéolitique constitue une structure rigide et indéformable. En conséquence, le volume intracristallin, accessible aux molécules d'eau ne doit pas varier.

Heulandite : transformées des isothermes

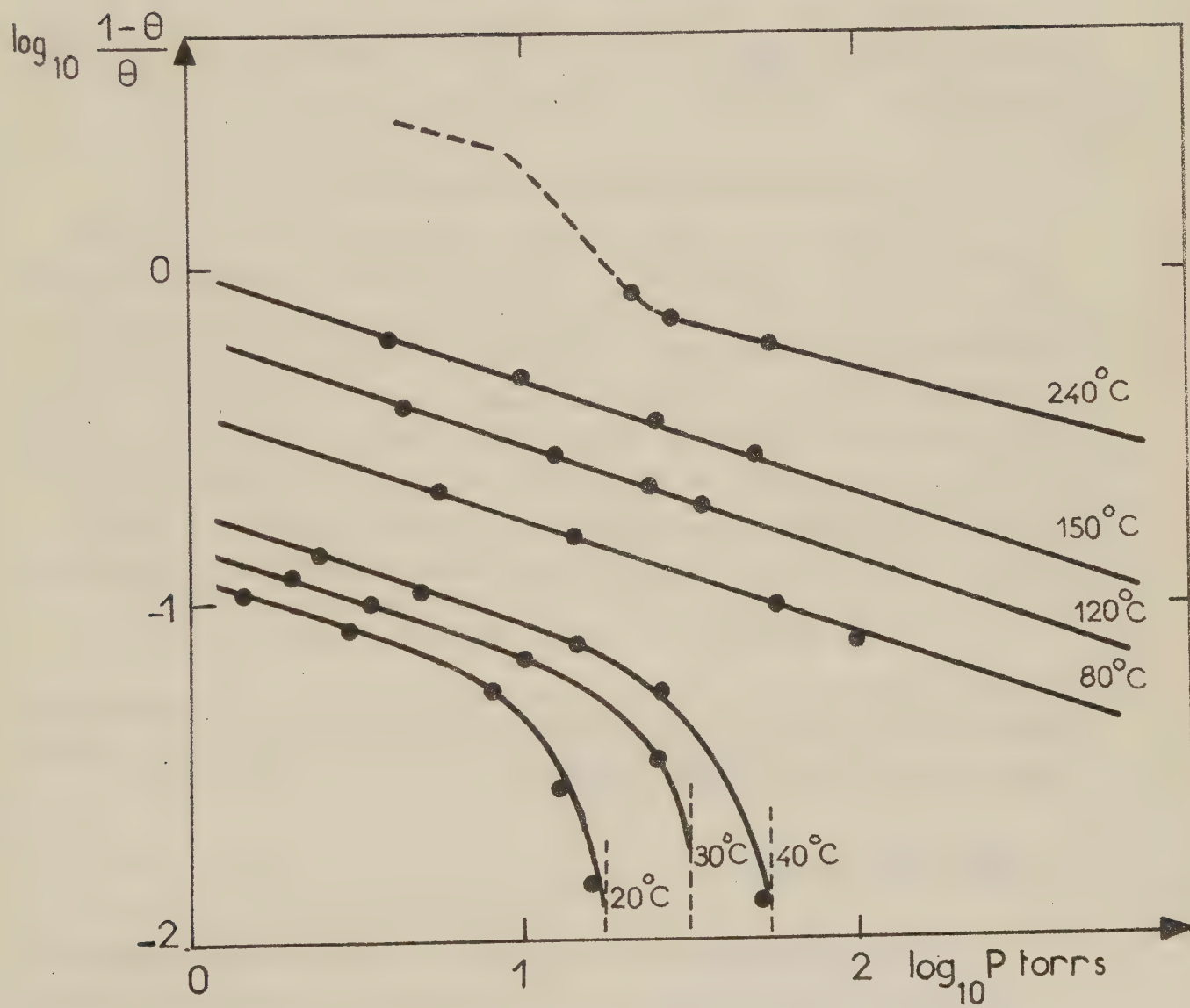


Figure 20

Pour vérifier ce fait nous avons déterminé expérimentalement, le nombre maximum de molécules d'eau n_m adsorbées dans des conditions proches de la saturation. Appelons v le volume molaire de l'eau. On doit vérifier la relation $V_s = n_m v = \text{constante}$; v étant une fonction croissante de la température, n_m sera une fonction décroissante. Les valeurs de n_m et de V_s consignées dans le tableau VIII, chapitre V, satisfont à cette relation. Ainsi pour chaque température T la valeur de n_m sera calculée à partir de l'expression : $n_m = \frac{123}{v_T}$ v_T étant exprimé en $\text{cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$.

2 - Transformées linéaires des courbes $(P, \theta)_T$.

Connaissant les valeurs de n_m à toute température, il nous est facile à présent de transformer le réseau de courbes isothermes $(n, P)_T$ en réseau de courbes isothermes $(\theta, P)_T$ et de définir ainsi chaque point d'équilibre au moyen des paramètres θ, P et T . Par analogie à la théorie de I. LANGMUIR et en nous inspirant des travaux de D.L. PETERSON et coll. (37) nous avons tracé les courbes $\log \frac{1 - \theta}{\theta} = f(\log P)_T$. Pour des valeurs de $\frac{P}{P_0} < 0,4$, et dans le domaine $0,54 < \theta < 0,9$, ces courbes sont des droites, approximativement parallèles et de pente $\frac{1}{3}$ (fig. 20). Dans ce domaine, l'équation des isothermes sera donc représentée par l'expression :

$$K'_T = \frac{\theta}{P^{1/3}(1 - \theta)} \quad \text{ou} \quad K_T = \frac{1}{P} \left[\frac{\theta}{1 - \theta} \right]^3$$

K'_T et K_T sont des constantes à une température donnée T (68). Remarquons dès à présent que cette équation diffère de celle de I. LANGMUIR, la puissance de P n'étant pas égale à l'unité.

B - ETUDE DE LA STILBITE.

L'échantillon de stilbite naturelle, à partir duquel notre étude a été faite, a une densité de 2,14. Connaissant les résultats de l'analyse totale (tableau II) et la valeur du volume de la maille élémentaire (chapitre VI), nous avons pu calculer les nombres des différents atomes constituant le motif cristallin (tableau II). Le nombre total des atomes

d'oxygène des tétraèdres RO_4 diffère peu de 18, nombre déterminant la structure même de ce minéral. Nous prendrons donc comme formule chimique : $Ca_{1,08}Na_{0,12}Mg_{0,02}K_{0,08} [Al_{2,18}Si_{6,76}O_{18}] 7,64 H_2O \quad Z = 8$

I - CARACTERES SPECIFIQUES DES DIFFERENTS TYPES D'EAU.

De même que dans le cas de la heulandite, les 7,64 molécules d'eau contenues dans une molécule de stilbite ne sont pas liées de manière semblable au squelette zéolitique. Les isobares et les isothermes (figures 21 et 22) présentent un accident entre les degrés d'hydratation 6,7 H_2O et 5,0 H_2O .

Précisons les caractères propres à chacun de ces types de liaison.

1 - Domaine d'hydratation 7,6 H_2O - 6,7 H_2O ou eau typiquement zéolitique.

Cette quantité d'eau présente des propriétés analogues aux molécules d'eau typiquement zéolitique de la heulandite, malgré de très faibles variations des espacements relatifs d_{hkl} , observables sur le spectre de diffractométrie X, amorçant le changement de structure ultérieur. Nous n'analyserons pas en détail ses propriétés qui ne présentent pas de caractères nouveaux par rapport à ceux de la heulandite.

2 - Domaine d'hydratation 6,7 H_2O - 3 H_2O ou eau divariante associée à une modification réversible du réseau zéolitique.

Le départ et la réintégration de ces 3,7 molécules d'eau s'effectuent sans cycle d'hystérésis. Les échanges entre la phase vapeur et la phase adsorbée sont parfaitement réversibles (fig. 22). Au cours de la déshydratation et de la réhydratation, deux étapes sont à distinguer :

Eau comprise entre les degrés d'hydratation 6,7 H_2O et 5,0 H_2O :

a - Le départ de l'eau provoque une contraction du réseau monoclinique, pseudo-orthorhombique a_0, b_0, c_0, β , de la stilbite avec

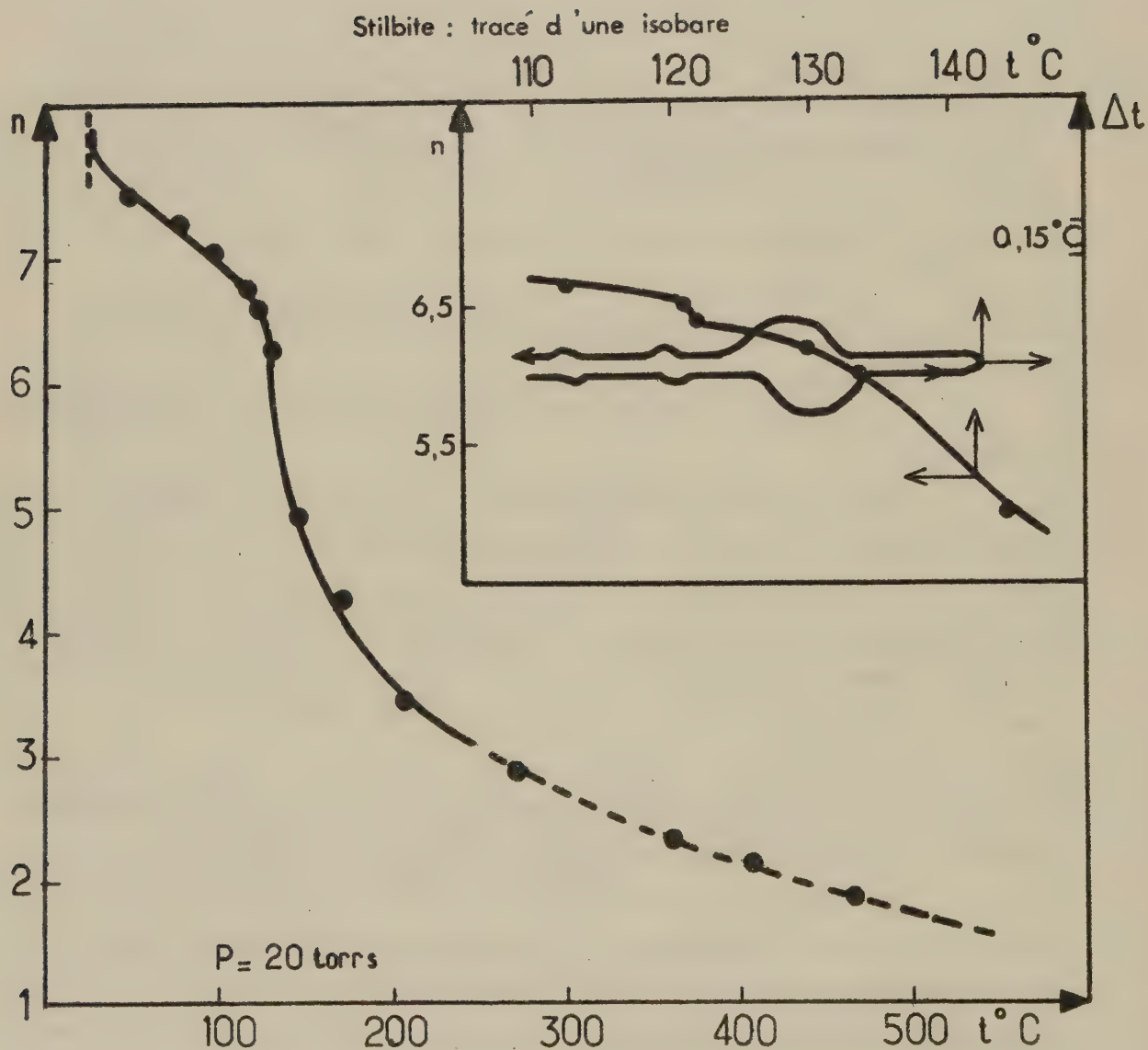


Figure 21

Stilbite : réseau d'isothermes

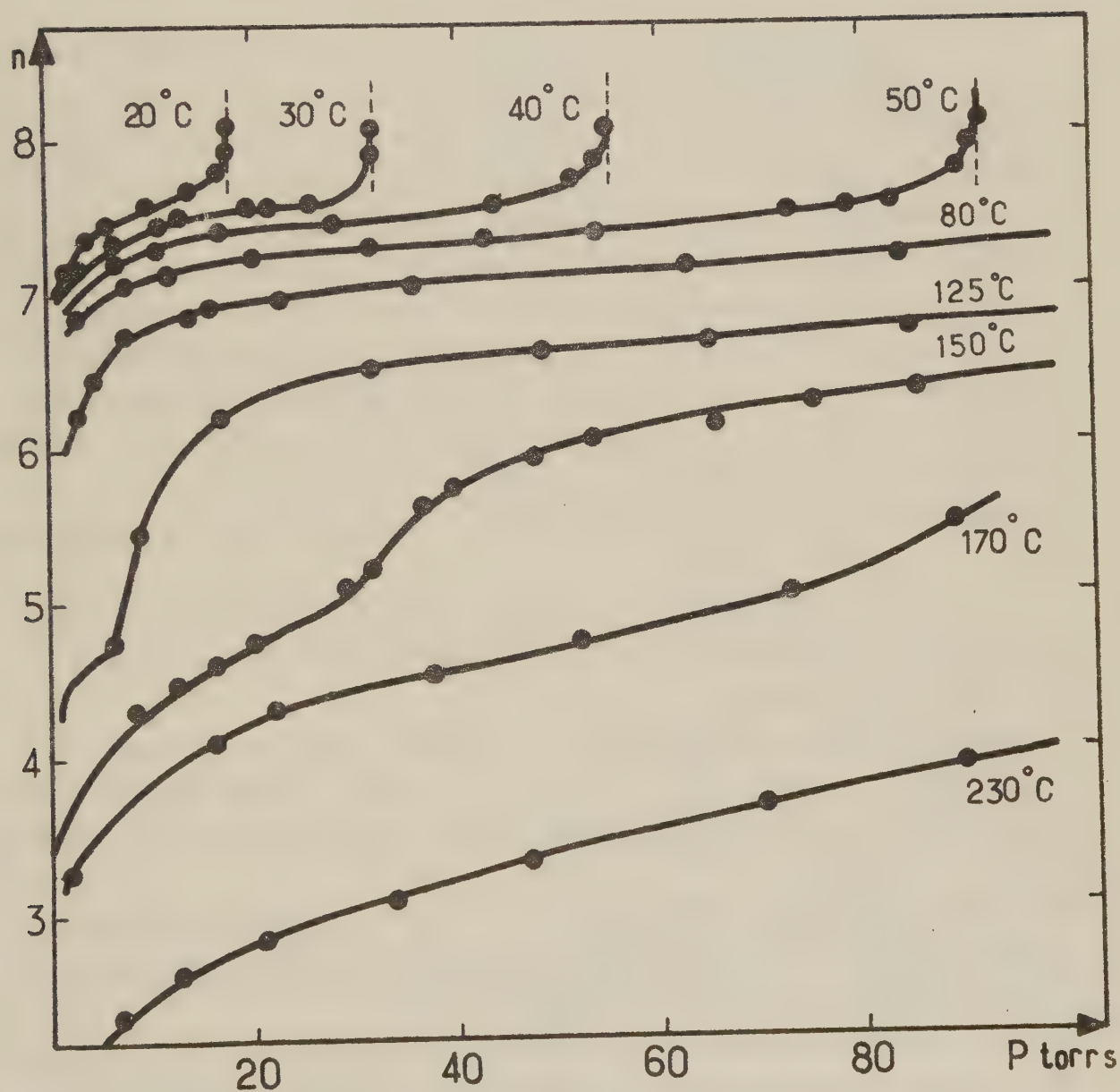


Figure 22

mise en place d'un réseau orthorhombique a , b , c . Inversement, sa réintégration entraîne une dilatation du réseau avec retour à la phase primitive. Cette transformation fait partie du type des réactions orientées (72). Précisons dès à présent que cette modification de structure se fait en deux stades :

- par déshydratation de la quantité d'eau comprise entre $6,7 \text{ H}_2\text{O}$ et $6,0 \text{ H}_2\text{O}$ le réseau initial pseudo-orthorhombique a_0 , b_0 , c_0 , β devient orthorhombique. Les paramètres a_0 , b_0 , c_0 diminuent de telle sorte que le volume de la maille élémentaire décroît de l'ordre de 3 %. Nous nommerons ce nouveau réseau, réseau orthorhombique intermédiaire a_1 , b_1 , c_1 (fig. 23).

- par contre, le départ de la molécule d'eau située entre $6,0 \text{ H}_2\text{O}$ et $5,0 \text{ H}_2\text{O}$ est lié à une contraction importante du réseau orthorhombique intermédiaire a_1 , b_1 , c_1 . Nous désignerons ce dernier et nouveau réseau par métastilbite a , b , c . Par rapport au volume de la maille élémentaire pseudo-orthorhombique de la stilbite a_0 , b_0 , c_0 , β , le volume de la maille élémentaire de la métastilbite a , b , c diminue de 10 %.

Par réhydratation, ces deux transformations sont parfaitement réversibles.

b - Les isobares tracées par variation lente et linéaire de température même pour des vitesses de l'ordre de $3^\circ/\text{heure}$ ne sont pas des courbes d'équilibre.

En utilisant cette méthode dynamique, pour des vitesses de variation de température de l'ordre de 3 à $20^\circ/\text{heure}$, il existe un léger décalage entre les courbes $(n, T)_p$ tracées par déshydratation et celles tracées par réhydratation (fig. 23).

Par contre, les points $(n, T)_p$ obtenus au moyen de la méthode statique, par déshydratation et par réhydratation, forment une courbe unique, située entre les deux courbes $(n, T)_p$ précédemment définies.

Sur la figure 23, considérons par exemple, les points B' , B'' et B obtenus par l'une et l'autre méthode, pour une même pression et une même température. Les états représentés par ces trois points diffèrent par le degré d'hydratation et la structure de la phase. Si, en opérant par montée de

Stilbite : TG , AT D , RX couplés

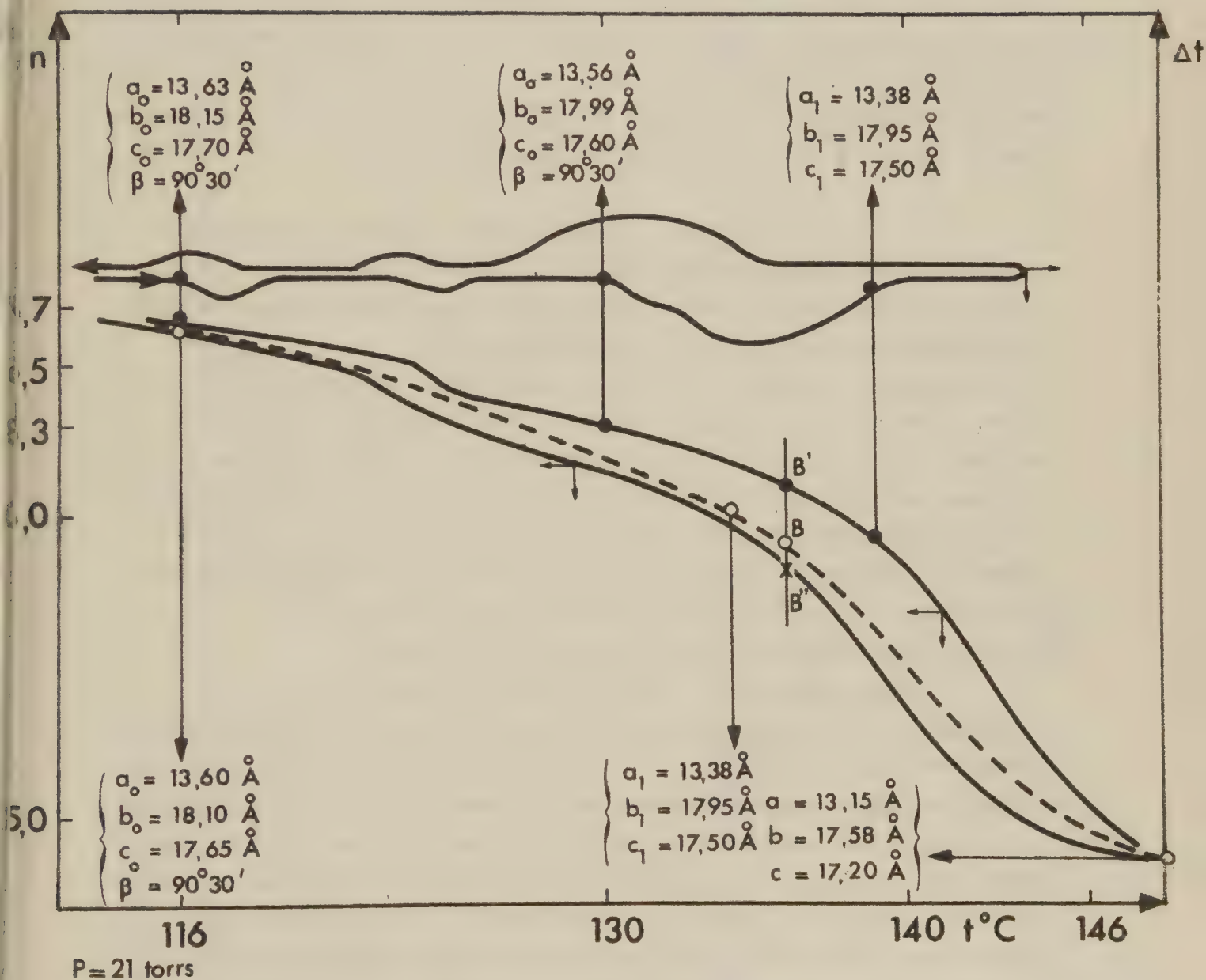


Figure 23

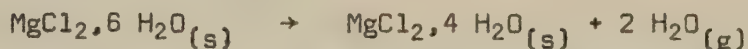
- méthode statique - - - -
- méthode dynamique - - - -

température, au niveau du point B' nous réalisons un palier de température, le système évolue pour atteindre son état d'équilibre situé en B simultanément par perte de 0,2 mole d'eau et mise en place du réseau orthorhombique intermédiaire a_1, b_1, c_1 , suivi d'une légère contraction de cette maille. Inversement, lorsque nous opérons par descente de température et que nous fixons celle-ci au niveau du point B'', le système évolue vers son état d'équilibre B, simultanément par gain de 0,1 mole d'eau et dilatation de la maille du réseau orthorhombique a, b, c .

c - Le départ et la réintégration de l'eau s'accompagnent de trois effets thermiques parfaitement réversibles décelables en A.T.D. Les pics de déshydratation et de réhydratation possèdent la particularité de recouvrir un domaine commun de température (67).

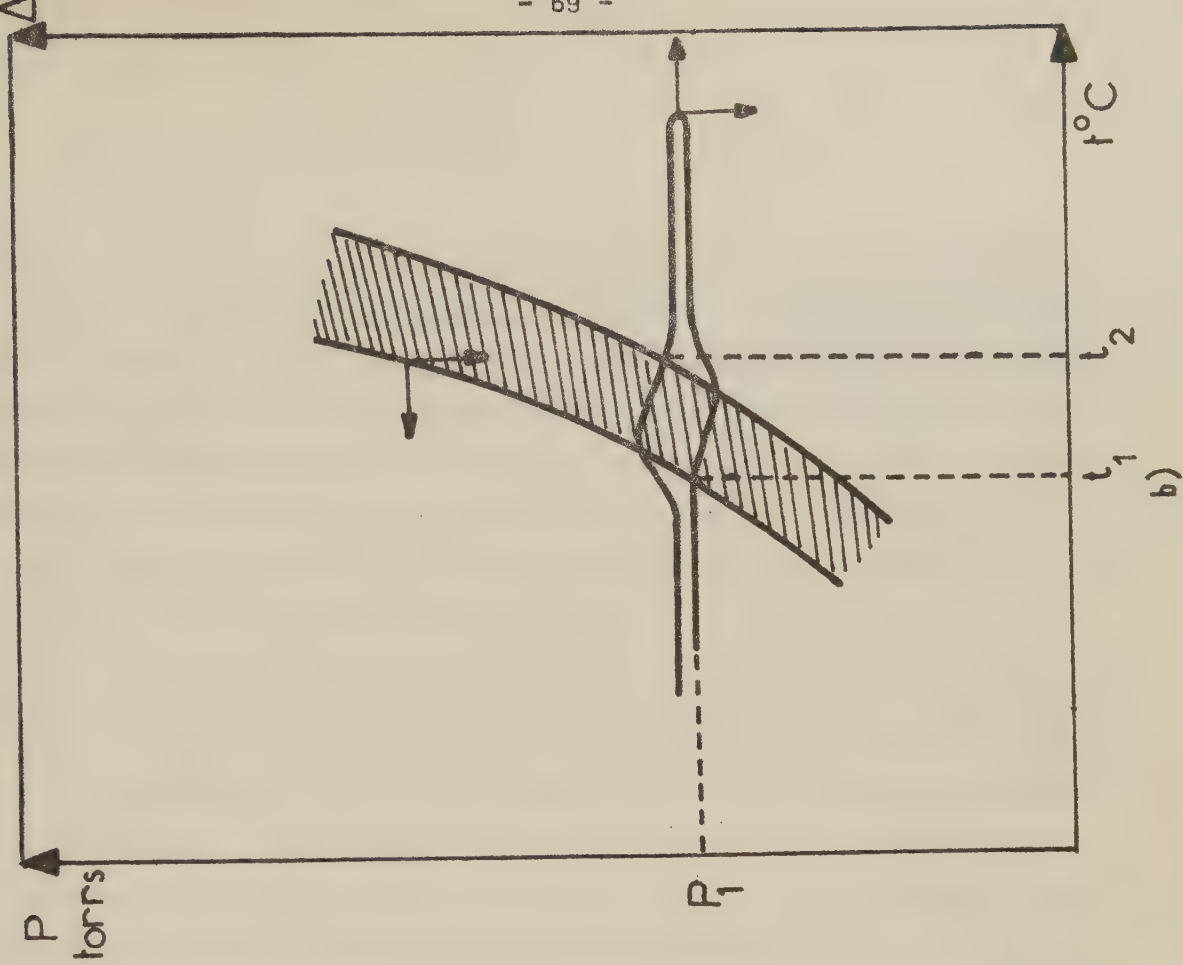
Le thermogramme enregistré en A.T.D., sous pression de vapeur d'eau constante, présente une série de trois pics réversibles dont le plus important se situe entre les degrés d'hydratation $6,3 \text{ H}_2\text{O} - 6,0 \text{ H}_2\text{O}$ (figures 21 et 23). Nous constatons en outre, que les pics endothermiques de déshydratation et les pics exothermiques de réhydratation recouvrent un domaine commun de température. Cette remarquable propriété s'explique comme une conséquence de la divariance du système stilbite - eau.

En effet, considérons un système monovariant tel que :



Le passage $\text{MgCl}_2,6 \text{ H}_2\text{O}_{(s)} \rightarrow \text{MgCl}_2,4 \text{ H}_2\text{O}_{(s)}$ est représenté par une courbe d'équilibre (P,T) unique (fig. 24 a). En A.T.D., cette transformation se signale par l'apparition, en montée de température d'un pic endothermique et en descente de température d'un pic exothermique. Sous une pression de vapeur d'eau constante P_1 , la formation du pic endothermique ne peut débuter qu'à partir de la température d'équilibre t_1 correspondant à cette pression et se poursuivre que pour des températures supérieures à t_1 . Inversement en descente de température, la formation du pic exothermique ne peut débuter qu'à partir de t_1 et se poursuivre qu'au-dessous de t_1 . Les deux pics de déshydratation et de réhydratation ne recouvrent jamais aucun domaine commun de température.

Système divariant



Système monovariant

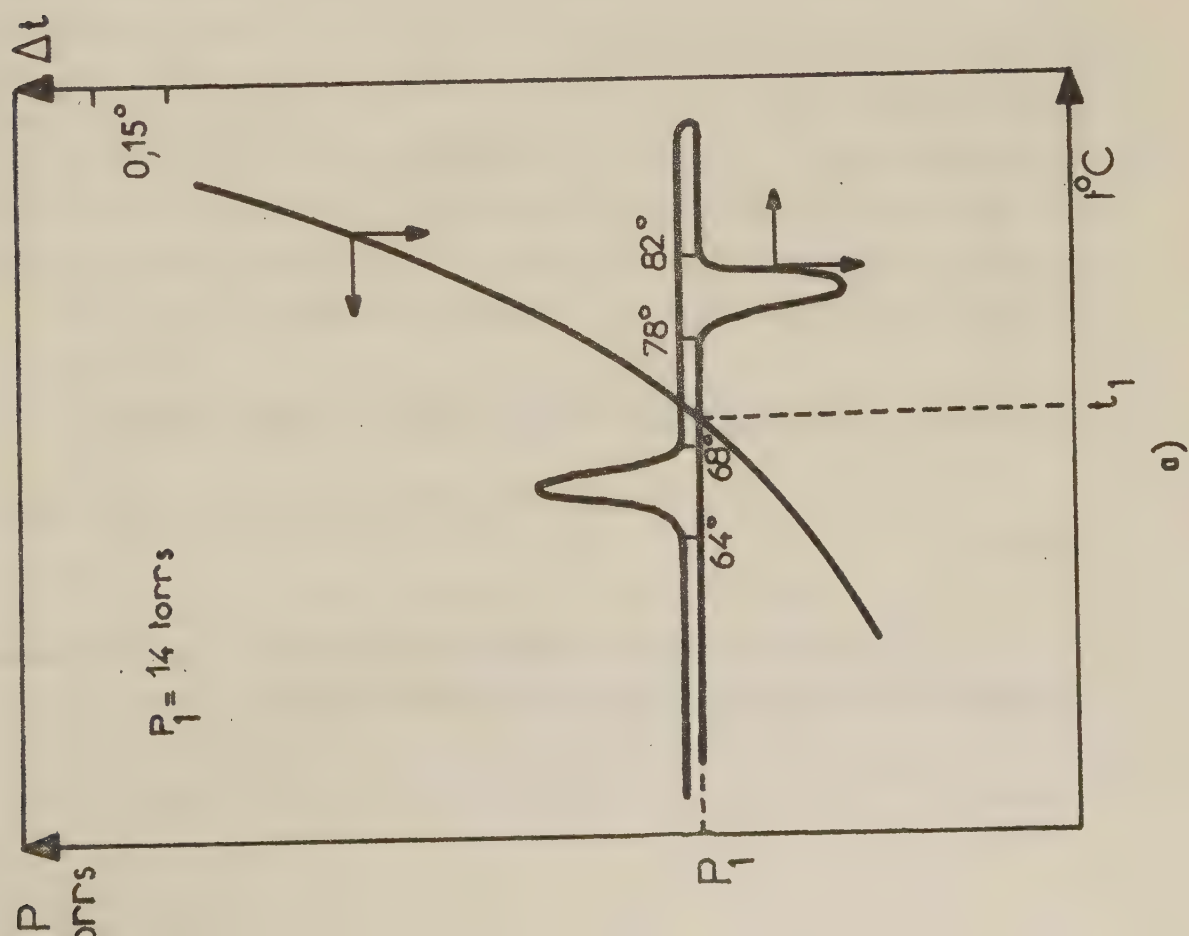


Figure 24

Considérons à présent le système divariant stilbite-eau, dans le domaine d'hydratation $6,3 \text{ H}_2\text{O} - 6,0 \text{ H}_2\text{O}$ et comparons le thermogramme d'A.T.D., les courbes isobares tracées par méthode dynamique et les spectres de diffraction des rayons X enregistrés par la méthode dite de balayage (fig. 23). Remarquons que ces trois séries de résultats sont comparables puisqu'elles sont obtenues dans les mêmes conditions, c'est-à-dire pression constante et variation lente et linéaire de température. Pendant le départ des $0,3$ mole d'eau, le réseau initial pseudo-orthorhombique déjà en cours d'évolution se transforme en un réseau orthorhombique que nous avons précédemment désigné par réseau orthorhombique intermédiaire a_1, b_1, c_1 et, simultanément, un effet endothermique apparaît. Le pic d'A.T.D. débute au degré d'hydratation $6,3 \text{ H}_2\text{O}$ pour se terminer à $6,0 \text{ H}_2\text{O}$. Inversement, par descente de température, c'est-à-dire lors de la réhydratation, ce pic débute au degré d'hydratation $6,0 \text{ H}_2\text{O}$ et se termine à $6,3 \text{ H}_2\text{O}$. Les isobares de réhydratation et de déshydratation étant peu décalées, les pics de déshydratation et de réhydratation possèdent un large domaine commun de température. Ainsi la pression étant maintenue constante, le changement de structure associé à la perte d'eau du domaine $6,3 \text{ H}_2\text{O} - 6,0 \text{ H}_2\text{O}$, débute par déshydratation à partir de la courbe $(P,T)_{6,3 \text{ H}_2\text{O}}$ et par réhydratation à partir de la courbe $(P,T)_{6,0 \text{ H}_2\text{O}}$. Il ne se produit pas à une température déterminée, comme dans le cas décrit précédemment mais à l'intérieur d'un domaine de température. La courbe d'équilibre (P,T) unique du système monovariant, est dans ce cas remplacée par une famille d'isostères (fig. 24 b).

Eau comprise entre les degrés d'hydratation $5,0 \text{ H}_2\text{O}$ et $3 \text{ H}_2\text{O}$:

Dans ce domaine d'hydratation, où la phase stable est la métastilbite :

a - *Aucun effet thermique décelable par A.T.D. n'accompagne le départ et la réintégration de l'eau dans le réseau.*

b - *Le départ de l'eau provoque la disparition des quelques plans restants appartenant au réseau de la stilbite, une contraction de la maille de la métastilbite et une diminution générale de l'intensité des raies du diffractogramme.*

c - *Par réhydratation maximum, la phase stable obtenue est celle de la stilbite initiale a_0 , b_0 , c_0 , β .*

3 - *Domaine d'hydratation 3 H₂O anhydre ou eau de structure.*

Bien que nous n'ayons pas étudié en détail la déshydratation et la réhydratation dans ce domaine, nous pouvons, à titre indicatif, donner quelques propriétés de cette eau.

a - *Par déshydratation, le produit devient amorphe aux rayons X.*

b - *Au cours de la réhydratation d'un échantillon de degré d'hydratation compris entre 3 H₂O et 2 H₂O, les effets exothermiques et les brusques changements de pente des isobares et des isothermes disparaissent progressivement à mesure que le taux d'hydratation est plus faible.*

c - *Par réhydratation d'un produit de degré d'hydratation compris entre 2 H₂O et 0,5 H₂O, le produit recristallise pour donner un réseau proche de celui de la métastilbite a , b , c .*

II - DIAGRAMME PRESSION - TEMPERATURE.

Les domaines d'existence de ces différents types d'eau sont délimités par les courbes d'équilibre $P = f(T)_n$ correspondant respectivement aux degrés d'hydratation 6,7 H₂O et 3 H₂O (fig. 25) (tableau IV). Sur la figure 25, en plus des courbes d'équilibre $(P,T)_{6,7 \text{ H}_2\text{O}}$ et $(P,T)_{3 \text{ H}_2\text{O}}$ ont été tracées les courbes d'équilibre $(P,T)_{6,5 \text{ H}_2\text{O}}$ $(P,T)_{5,0 \text{ H}_2\text{O}}$

Stilbite : réseau d'isostères

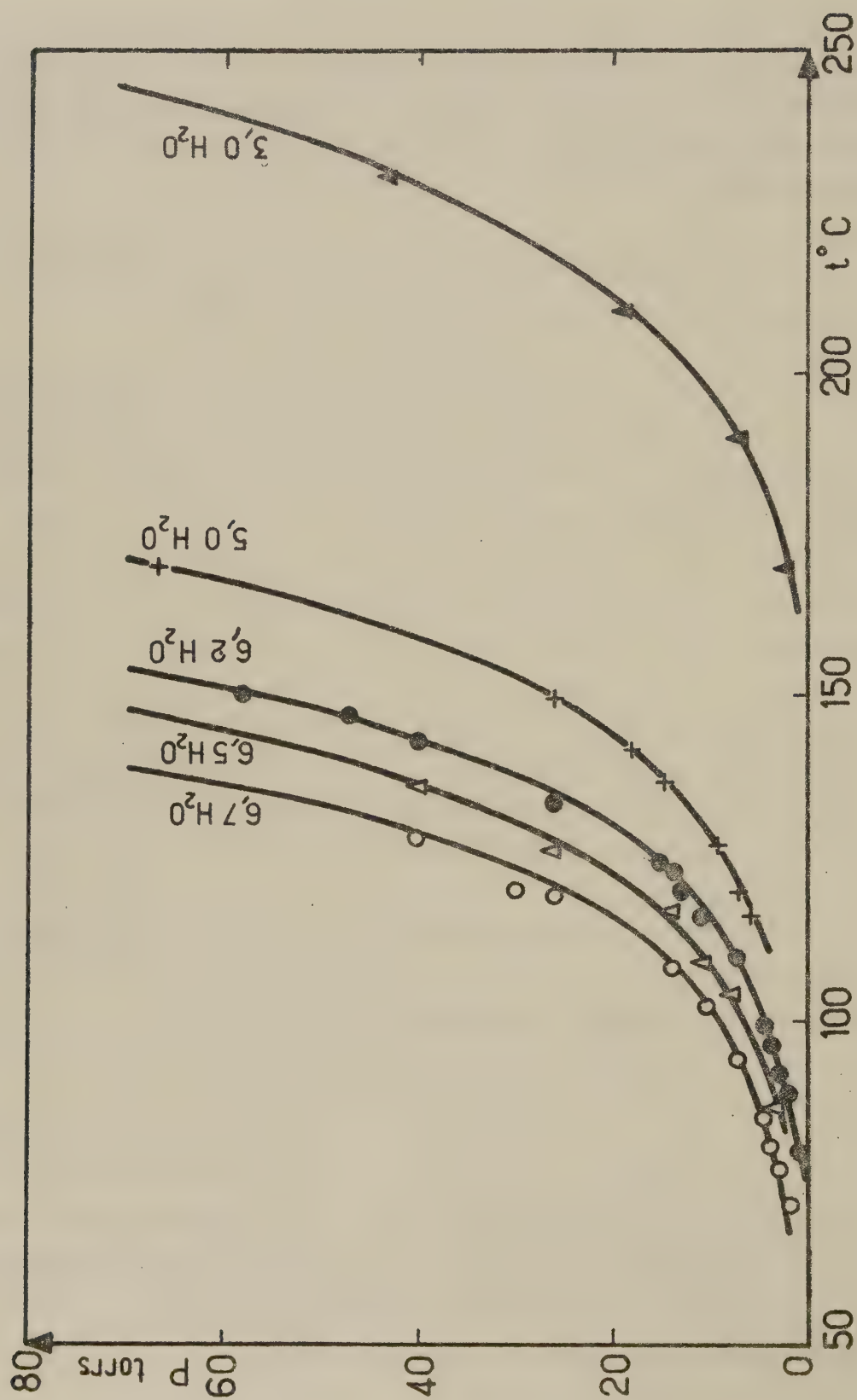


Figure 25

représentant des étapes caractéristiques de la déshydratation et de la réhydratation. Notons que la courbe $(P,T)_{3\text{ H}_2\text{O}}$ a été en partie tracée à partir des points calculés d'après la transformée linéaire de la courbe caractéristique de M.M. DUBININ et coll. que nous définirons au chapitre suivant.

TABLEAU IV

Pressions et températures relatives aux courbes d'équilibre (P,T)

P torrs	t°C			
	6,7 H ₂ O	6,5 H ₂ O	6,2 H ₂ O	5,0 H ₂ O
2	72	84	89	
4,5	85	94	99	
5,5				116
7	94	104	110	120
9				127
11	102	109	116	
13,5	108	117	123	
14,5				137
18				142
26	119	126	133	150
40	128	136	143	
47			147	
58			150	
67				170

III - EQUATION DES ISOTHERMES DANS LES DOMAINES DE L'EAU ZEOLITIQUE.

Par un raisonnement analogue à celui utilisé dans le cas de la heulandite, nous avons cherché une transformée linéaire des courbes $(P,\theta)_T$.

1 - Quantité d'eau adsorbée à la saturation.

Les valeurs expérimentales du nombre maximal de molécules d'eau n_m adsorbées à la saturation, en fonction de la température, n'ont pas fait l'objet d'une recherche systématique. Toutefois, dans le domaine 7,64 H₂O - 6,7 H₂O les très faibles variations des espacements relatifs d_{hkl} et les résultats de la théorie de l'adsorption potentielle de MM. DUBININ et coll. (chapitre V), nous permettent de supposer que tout se passe comme si la charpente zéolitique demeure rigide quel que soit le degré d'hydratation. Ainsi de la valeur de n_m , 8,08 déterminée expérimentalement à 20°C (tableau IX, chapitre V), nous avons déduit la relation $n_m = \frac{146}{v_T} v_T^{-1}$ qui permet de calculer n_m à toute température, v_T étant exprimé en cm³.mole⁻¹.

2 - Transformées linéaires des courbes $(P, \theta)_T$.

Nous avons également tracé dans le cas de la stilbite, les courbes $\log \frac{1 - \theta}{\theta} = f(\log P)_T$ (fig. 26). Pour des valeurs de $\frac{P}{P} < 0,4$ et dans le domaine de stabilité de la stilbite, c'est-à-dire $0,82 < \theta < 0,9$, ces courbes sont des droites approximativement parallèles et de pente $\frac{1}{3}$. De même que dans le cas de la heulandite, l'équation des isothermes est représentée par l'expression :

$$K'_T = \frac{\theta}{P^{1/3}(1 - \theta)} \quad \text{ou} \quad K_T = \frac{1}{P} \left[\frac{\theta}{1 - \theta} \right]^3$$

K'_T et K_T sont des constantes à une température donnée T . Dans le domaine de changement de structure stilbite - métastilbite, en prenant pour la détermination de n_m la relation précédente, les transformées des isothermes présentent un brusque changement de pente pour revenir à sa valeur initiale, c'est-à-dire $\frac{1}{3}$, dans le domaine de stabilité de la métastilbite. Cet accident provient du fait que les valeurs de n_m calculées sont inexactes, le changement de structure modifiant la capacité d'adsorption.

Stilbite : transformées des isothermes

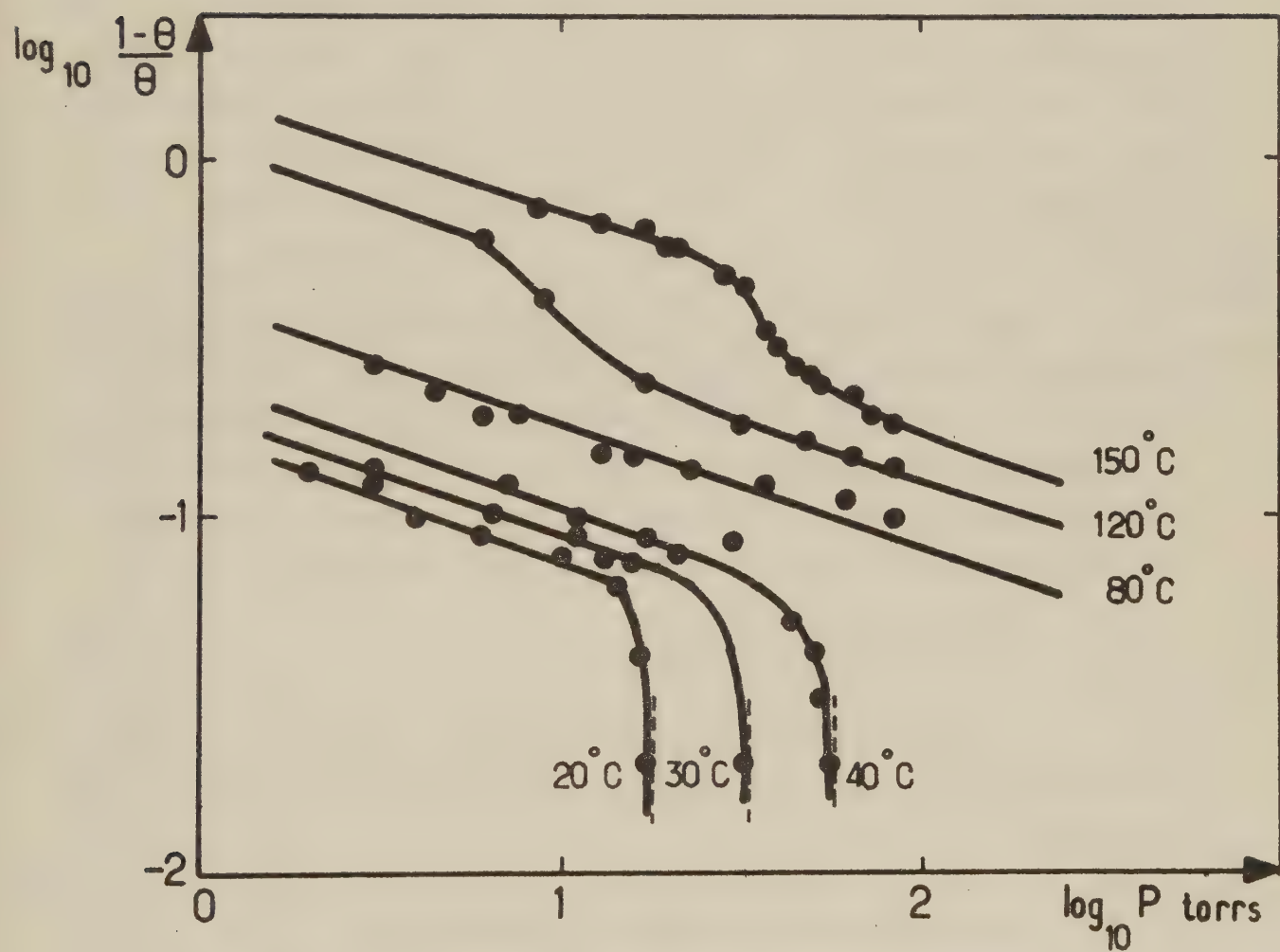


Figure 26

C - ETUDE DE LA ZEOLITE SYNTHETIQUE TYPE 4A.

I - CARACTERES SPECIFIQUES DE L'EAU CONTENUE DANS LA ZEOLITE 4A.

Le caractère fondamental des zéolites synthétiques telles que celles du type 4A, est de pouvoir perdre entièrement leur eau sans que le squelette zéolitique en soit affecté. Le phénomène déshydratation - réhydratation n'entraîne aucun changement de structure. Ainsi, les 27 molécules d'eau théoriques contenues dans la maille élémentaire cubique semblent liées de manière semblable à la charpente zéolitique. Leur départ se fait de manière continue. Les isothermes de type I ne présentent aucun accident (fig. 27).

Cette eau présente les caractères spécifiques de l'eau typiquement zéolitique, que nous avons définis dans le cas du domaine d'hydratation $6,51 \text{ H}_2\text{O} - 3,2 \text{ H}_2\text{O}$ de la heulandite, c'est-à-dire que la déshydratation et la réhydratation n'entraînent aucun changement de structure, aucun pic thermique décelable par A.T.D. et que les échanges entre la vapeur d'eau et l'adsorbant sont instantanés, et parfaitement réversibles.

II - EQUATION DES ISOTHERMES.

La méthode de recherche des transformées linéaires des isothermes est analogue à celle déjà utilisée dans le cas de la heulandite et de la stilbite.

1 - Quantité d'eau adsorbée à la saturation.

L'étude expérimentale du nombre maximal n_m de molécules d'eau adsorbées à la saturation dans l'intervalle de température $20^\circ\text{C} - 70^\circ\text{C}$ nous a permis d'établir la relation : $n_m = \frac{516}{v_T}$, v_T étant exprimé en $\text{cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$ pour calculer n_m à toute température (tableau X).

Zéolite 4 A : réseau d'isothermes

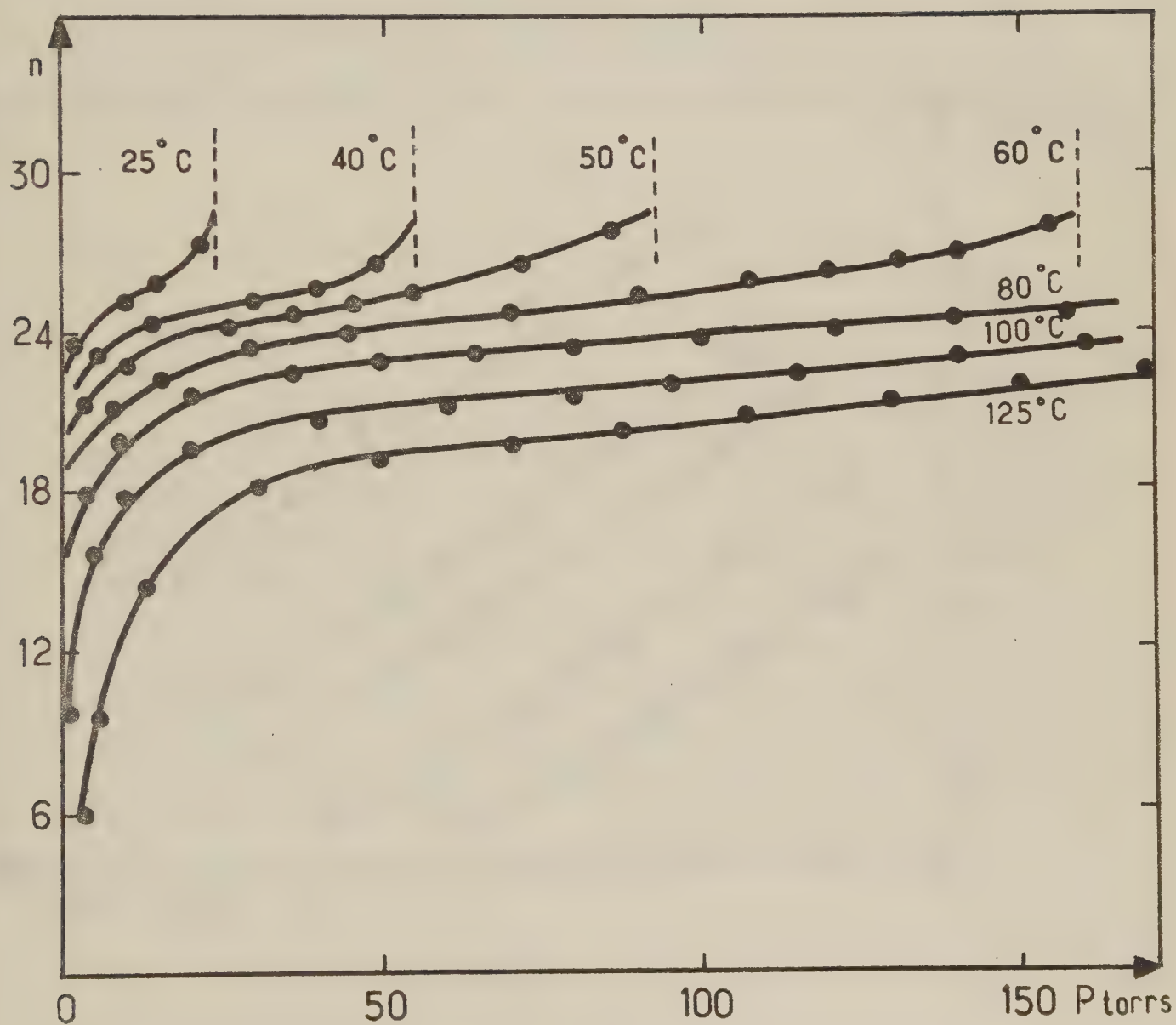


Figure 27

Zéolite 4A : transformées des isothermes

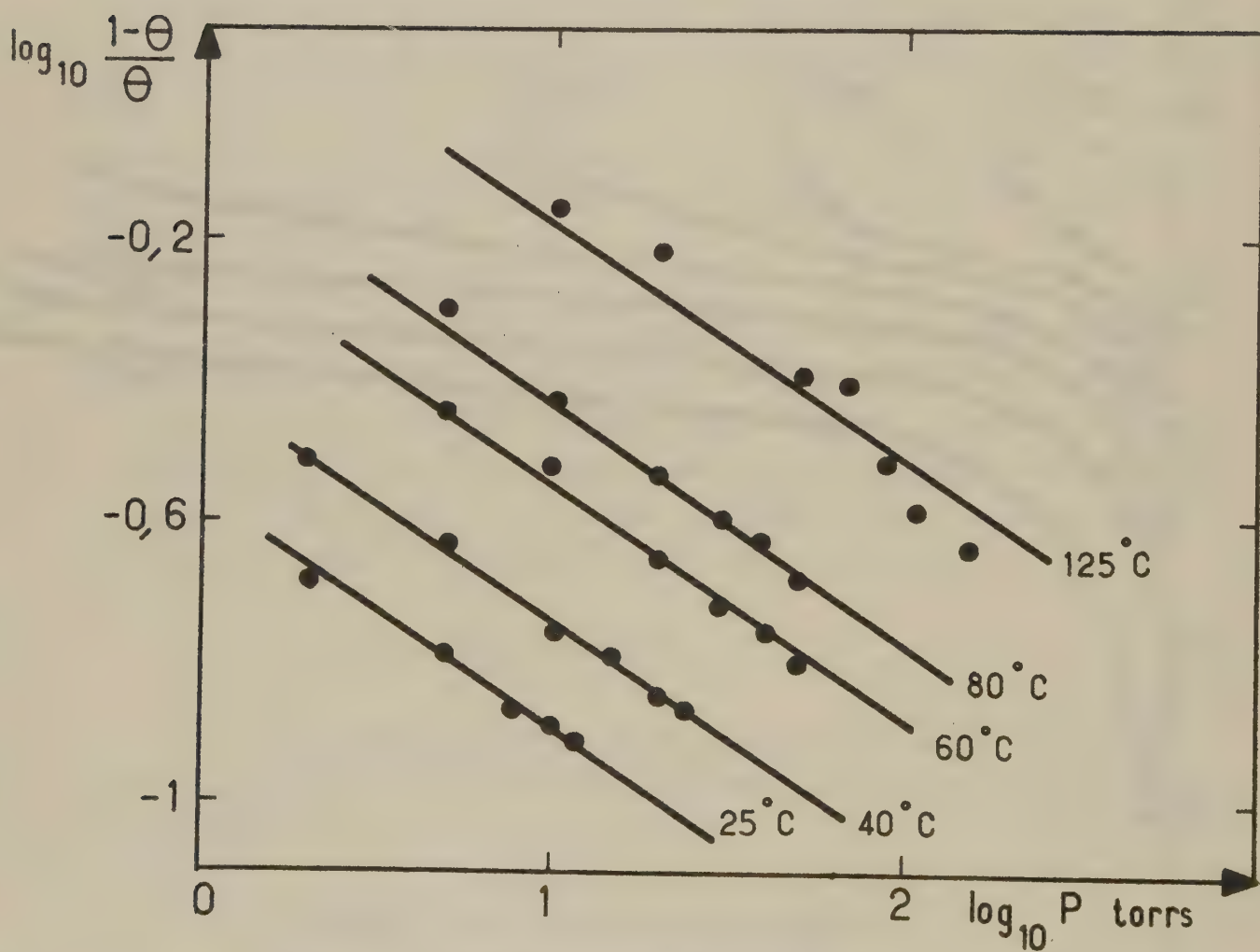


Figure 28

2 - Transformées linéaires des isothermes.

A partir des valeurs de n_m connues à toute température, il nous a été facile de tracer le réseau de courbes $(P, \theta)_T$ et d'en déduire le réseau de courbes $\log \frac{1 - \theta}{\theta} = f(\log P)_T$ (fig. 28). Dans tout le domaine d'hydratation, ces courbes sont des droites de pente $\frac{1}{3}$. Dans ce cas, comme dans les cas précédents, l'équation de ces transformées est de la forme :

$$K'_T = \frac{\theta}{P^{1/3}(1 - \theta)} \quad \text{ou} \quad K_T = \frac{1}{P} \left[\frac{\theta}{1 - \theta} \right]^3$$

où K'_T et K_T sont des constantes à une température T donnée.

D - CONCLUSION

Cette étude nous a permis de définir *les caractères propres à une eau typiquement zéolitique, ainsi que le type de transformation structurale susceptible d'être rencontré au cours de la déshydratation et de la réhydratation d'une zéolite*. Elle nous a en outre conduit à mettre en évidence *un critère pour l'identification d'eau zéolitique dans les hydrates par A.T.D.* Il convient cependant de remarquer que le critère proposé, basé sur la divariance du système ne permet pas toujours à lui seul de faire la distinction entre eau zéolitique et eau adsorbée en surface. Il peut arriver également que la divariance du système soit due à d'autres causes comme la miscibilité totale ou partielle des phases solides initiale et finale (67).

CHAPITRE V

THEORIE DE L'ADSORPTION POTENTIELLE ET EVALUATION DU VOLUME ACCESSIBLE A L'ADSORBAT

A - ADSORPTION POTENTIELLE DANS LE CAS DES MICROPORES.

I - THEORIE.

1 - Classification des domaines poreux.

M.M. DUBININ et coll. (38) proposent de classer les adsorbants poreux en trois catégories suivant le rayon des pores :

a - Domaine des macropores.

Pour les adsorbants dont le rayon des pores est supérieur à $500 \text{ \AA}$ - $1000 \text{ \AA}$, le mécanisme de l'adsorption est celui du recouvrement de surface défini par la théorie B.E.T. Le remplissage en volume, par un mécanisme de condensation capillaire, intervient seulement pour des valeurs de la pression relative très voisine de l'unité. De tels adsorbants peuvent être caractérisés par la mesure de leur surface spécifique.

b - Domaine intermédiaire.

Si le rayon des pores est compris entre $15 \text{ \AA}$ et $500 \text{ \AA}$, à la formation de couches successives sur les parois succède pour des pressions relatives assez basses, un remplissage des pores par condensation capillaire.

c - Domaine des micropores.

Pour les adsorbants de ce type la taille des pores (rayon $< 15 \text{ \AA}$) est de l'ordre de 2 à 3 fois le diamètre de la molécule des adsorbats usuels, de sorte que la notion de recouvrement de surface perd son sens physique et il est préférable d'envisager le volume des pores

offert à la phase gazeuse ; au coefficient de recouvrement correspond alors un coefficient de remplissage et l'on envisage le volume occupé par une molécule d'adsorbat et non plus sa surface (39) (40).

2 - Cas particulier des micropores.

La théorie du potentiel de M. POLANYI (41) développée expérimentalement, en particulier par M.M. DUBININ et coll., fondée sur un caractère essentiellement thermodynamique, conduit à une courbe caractéristique définie pour chaque couple adsorbant-adsorbat.

a - Condition d'invariance de température.

Considérons un solide poreux placé dans une atmosphère gazeuse. Les forces d'attraction d'une molécule gazeuse par la surface du solide décroissent lorsque la distance avec cette surface augmente ; on doit donc considérer que la couche adsorbée se forme dans un gradient de potentiel intermoléculaire. La force d'attraction en un point quelconque de cette couche est alors mesurée par le potentiel d'adsorption ϵ qui est défini comme le travail effectué par les forces d'attraction pour faire parvenir une molécule d'adsorbat de la phase gazeuse jusqu'en ce point. Les volumes de gaz enfermés entre la surface de l'adsorbant et les surfaces équipotentielles $\epsilon = \epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3 \dots \epsilon_n$ sont $W_1, W_2, W_3 \dots W_n$. Lorsque W croît de la valeur 0 à la valeur maximum W , ϵ décroît de sa valeur maximum ϵ_0 à la surface de l'adsorbant jusqu'à zéro, à la limite de l'espace d'adsorption. Il est donc possible de représenter ce phénomène par une courbe $\epsilon = f(W)$. On postule que pour un gaz et une quantité adsorbée donnés le potentiel d'adsorption est indépendant de la température. Ainsi la courbe $\epsilon = f(W)$ est appelée courbe caractéristique ou invariant de température.

M. POLANYI (41) distingue trois cas, ainsi caractérisés, suivant l'état de la couche adsorbée :

- 1er cas : la température est très inférieure à la température critique, l'état de l'adsorbat est liquide,
- 2ème cas : la température est proche, mais inférieure à la température critique l'adsorbat est à l'état liquide et à l'état de gaz comprimé,

- 3ème cas : la température est supérieure à la température critique, l'adsorbat est à l'état de gaz comprimé,

Dans la suite de notre travail, nous n'envisagerons que le 1er cas. On suppose que le gaz se comporte de manière idéale, que la couche adsorbée est incompressible et que la formation de la surface liquide entraîne un travail négligeable. Ainsi pour comprimer une molécule de gaz de la pression d'équilibre P jusqu'à la pression de vapeur saturante P_0 , à la température T , on accomplit un travail isotherme :

$$\epsilon = RT \log \frac{P_0}{P}$$

L'importance considérable de la courbe caractéristique réside dans la prédiction des isothermes d'adsorption pour n'importe quel gaz. En effet, d'une part, pour un gaz donné, ayant tracé la courbe caractéristique à partir d'une isotherme convenablement choisie, il est possible de calculer l'ensemble du réseau. D'autre part chaque gaz possède sa courbe caractéristique et il est possible de passer de l'une à l'autre à l'aide d'un coefficient d'affinité β tel que $\epsilon = \beta f(W)$. Empiriquement M.M. DUBININ et D.P. TIMOFFEEV (42) ont trouvé la propriété remarquable de la proportionnalité des coefficients d'affinité et des volumes molaires des adsorbats.

Les deux grandeurs importantes sont donc le potentiel ϵ et le volume molaire de l'adsorbat v .

b - Critère d'entropie.

Le potentiel d'adsorption ϵ représente au signe près la variation d'énergie libre ΔF ou d'enthalpie libre ΔG accompagnant la transformation réversible isotherme qui fait passer une mole d'adsorbat de la phase liquide à la phase adsorbée.

Or la condition d'invariance de température ne se vérifie pas dans la totalité du domaine d'adsorption $0 - n_m$. En effet il y a une limitation purement thermodynamique associée au signe de l'entropie molaire différentielle (38).

ΔS_n désignant l'entropie molaire différentielle d'adsorption entre la phase liquide et la phase adsorbée, on a la relation :

$$\Delta S_n = \bar{S}_a - S_l = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_n$$

Les dérivées $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_n$ et $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_{nv}$ sont liées par une relation thermodynamique de nature très générale ; en effet on peut écrire :

$$\phi(n, \Delta G, T) = 0 \quad (1) \quad \psi(nv, \Delta G, T) = 0 \quad (2)$$

En calculant la dérivée $\left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{\Delta G}$ de l'équation (1), en la substituant dans l'expression de la dérivée $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_{nv}$ de l'équation (2), et en faisant les transformations nécessaires, on obtient :

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_n = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_{nv} + \left(\frac{\partial \text{Log } v}{\partial T} \right)_{\Delta G} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial \text{Log } n} \right)_T$$

La dérivée $\left(\frac{\partial \text{Log } v}{\partial T} \right)_{\Delta G}$ représente le coefficient d'expansion thermique de la substance adsorbée pour une valeur constante de ΔG . Ainsi :

$$\alpha = \left(\frac{\partial \text{Log } v}{\partial T} \right)_{\Delta G} > 0$$

Or pour chaque isotherme d'adsorption, la fonction $\Delta G = RT \text{Log } \frac{P}{P_0}$ est une fonction croissante de n ; donc, quand la condition d'invariance de température $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_{nv} = 0$ est satisfaite, l'entropie différentielle d'adsorption est négative.

$$\Delta S_n = \bar{S}_a - S_l = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_n = - \alpha \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial \text{Log } n} \right)_T < 0$$

D'une part il est facile de montrer que lorsque n décroît l'entropie molaire différentielle passe par zéro et devient positive, Ainsi puisque la condition d'invariance de température entraîne $\Delta S_n < 0$, le domaine dans lequel cette condition est satisfaite recouvrira une partie seulement du domaine d'adsorption.

D'autre part si la condition $\Delta S_n < 0$ est nécessaire, elle n'est pas suffisante. Donc la seule manière de vérifier la validité de cette théorie est de tracer la courbe caractéristique afin de savoir si la condition d'invariance du potentiel chimique avec la température est réalisée.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

1 - Courbes caractéristiques.

Pour les trois exemples étudiés, heulandite, stilbite et zéolite 4A, l'adsorbat étant la vapeur d'eau, nous avons tracé à partir des réseaux d'isothermes, d'isobares et d'isostères les courbes caractéristiques $\epsilon = f(W)$ (fig. 29, 30, 31) pour les domaines d'adsorption suivants :

Heulandite	3,2 H ₂ O	< n	< 6,83 H ₂ O
Stilbite	3 H ₂ O	< n	< 8,08 H ₂ O
Zéolite 4A	6 H ₂ O	< n	< 28,56 H ₂ O

On constate que dans chaque cas une seule courbe est obtenue quelle que soit la température.

2 - Condition d'entropie.

Le calcul des valeurs des entropies $\Delta S_n = \bar{S}_a - S_1$ à partir des isostères $\log P = f\left(\frac{1}{T}\right)_n$ a permis de vérifier, que dans les domaines étudiés, ces entropies étaient négatives (tableaux n° V, VI, VII).

Ainsi dans les domaines d'existence de l'eau zéolitique les deux conditions $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{nv} = 0$ et $\Delta S_n < 0$ nécessaires pour que l'on puisse considérer un remplissage en volume des micropores sont satisfaites. Nous envisagerons donc à présent l'évaluation du volume effectif occupé par l'adsorbat dans ces micropores.

TABLEAU V

Heulandite

n en moles	6,6	5,9	5,3	4,2	3,7	3,5	3,2
ΔS_n u.e.	- 2	- 6	- 8	- 11	- 12	- 13	- 19

TABLEAU VI

Stilbite

n en moles	6,5	6,3	6	5
ΔS_n u.e.	- 2,4	- 5,0	- 5,5	- 2,6

TABLEAU VII

Zéolite 4 A

n en moles	21	15	12	9,6
ΔS_n u.e.	- 0,3	- 7	- 9	- 12

Heulandite : Courbe caractéristique

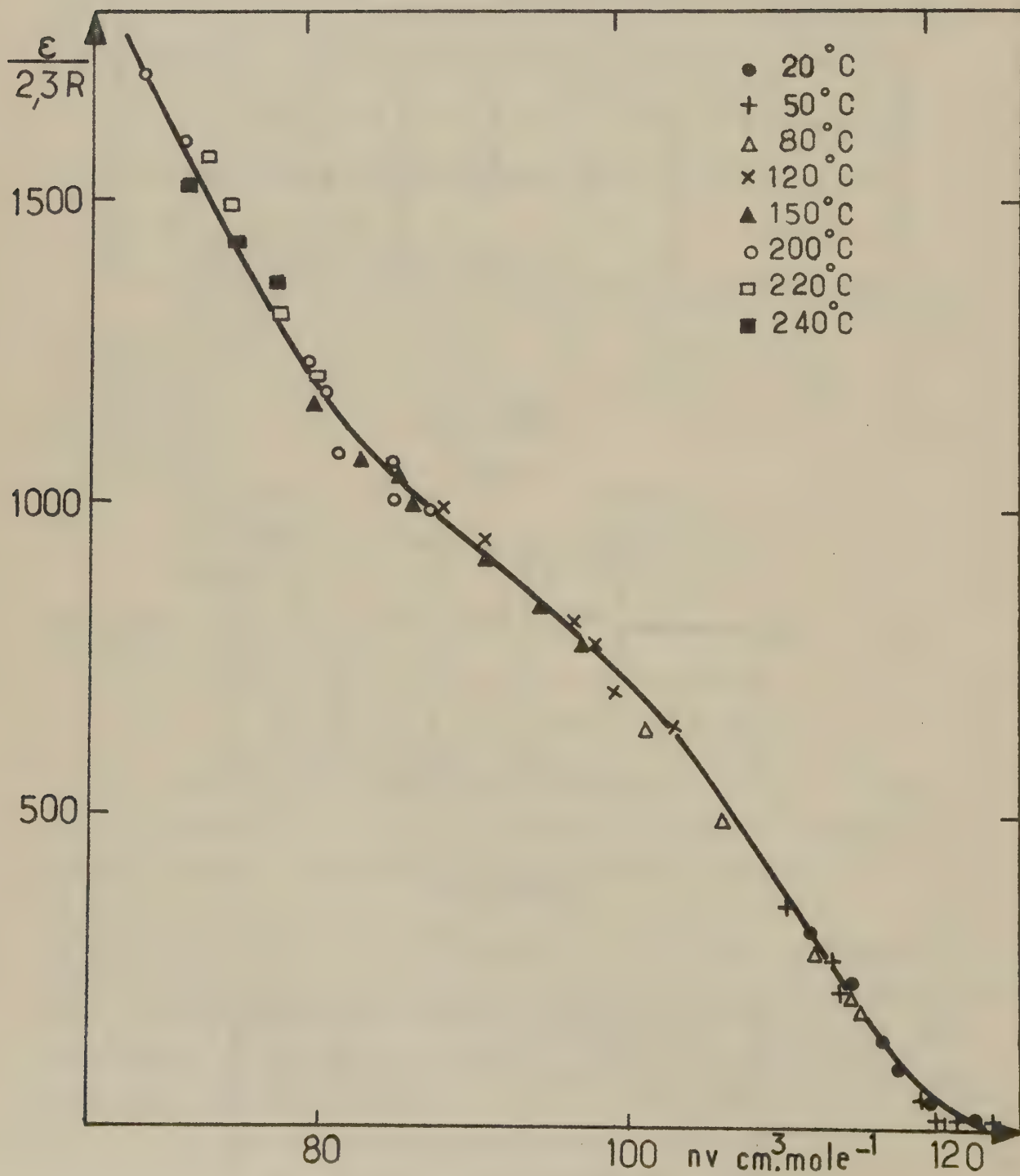


Figure 29

Stilbite : courbe caractéristique

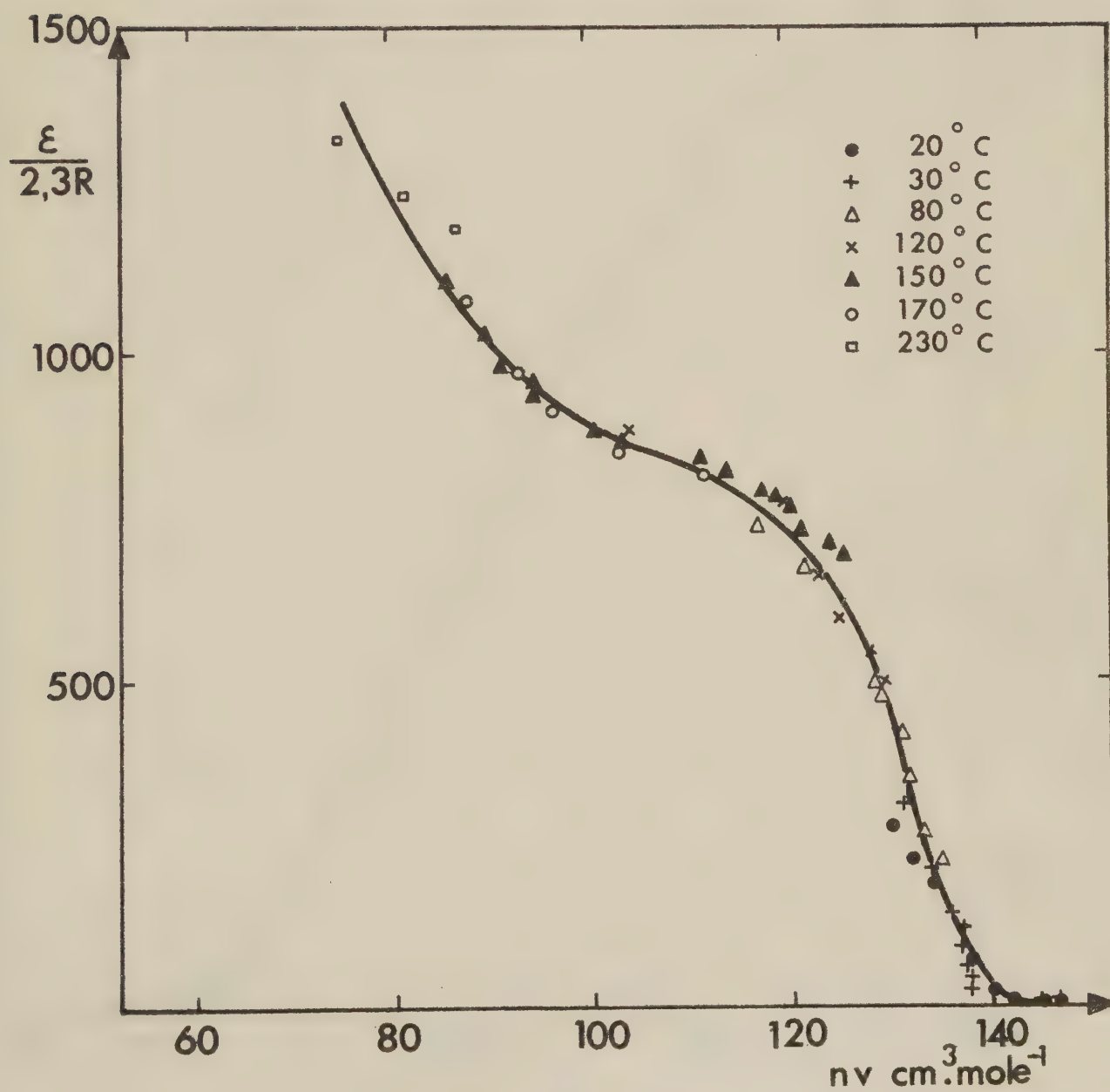


Figure 30

Zéolite 4A : courbe caractéristique

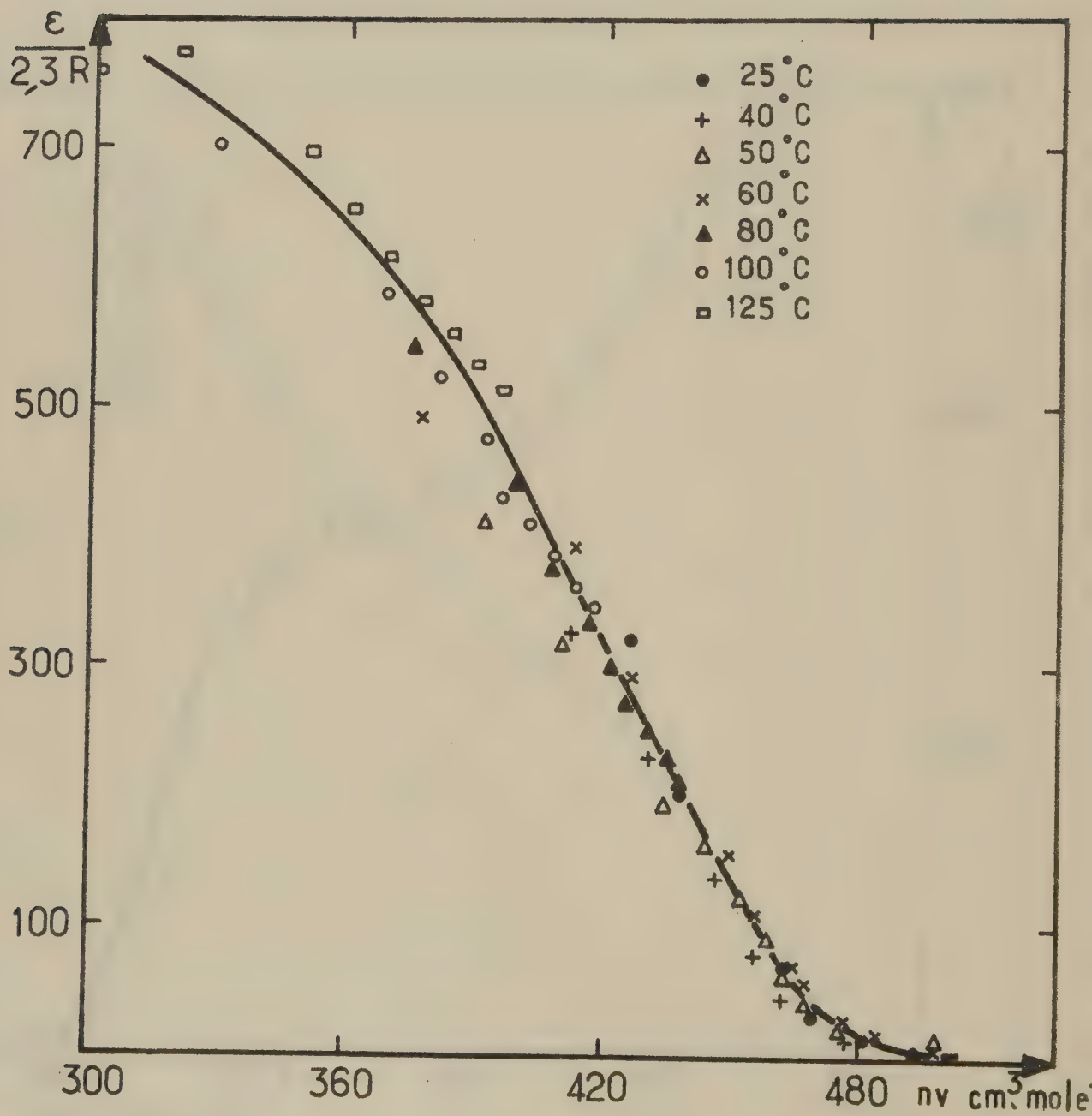


Figure 31

B - EVALUATION DU VOLUME EFFECTIF DES MICROPORES ACCESSIBLE A LA PHASE ADSORBEE.

I - RAPPEL DE LA REGLE DE GURVITSCH.

Les isothermes d'adsorption - désorption de l'eau (fig. 16, 22, 27) se rapprochent de celles du type I de la classification de S. BRUNAUER, L.S. DEMING, W.E. DEMING et TELLER (43) dans presque tout le domaine de pression relative $\frac{P}{P_0}$, compris entre 0,1 et 0,9, P étant la pression d'équilibre et P_0 la pression de vapeur saturante à la même température. Les isothermes présentent un palier qui débute pour de faibles valeurs de $\frac{P}{P_0}$ et se poursuit jusqu'au voisinage de la pression de vapeur saturante lorsque ce domaine a pu être atteint expérimentalement. Par suite si $\frac{P}{P_0}$ a une valeur supérieure à 0,1 le volume de gaz adsorbé croît peu en fonction de la pression.

Pour interpréter les isothermes de ce type, il est admis, généralement que la partie ascendante de l'isotherme $n = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$ ou $n = f(P)$, n étant le nombre de moles adsorbées en fonction de la pression à température constante, correspond à la formation d'une couche monomoléculaire sur les parois des pores. Cependant d'après C. PIERCE et coll. (44) cette hypothèse ne serait pas vérifiée pour les adsorbants ayant des pores de très petit diamètre ; selon ces auteurs lorsque le palier de l'isotherme est atteint les micropores sont déjà en cours de remplissage.

Si l'on considère une de ces isothermes (fig. 32), on admet en général qu'au point A tous les pores sont remplis d'adsorbat sous forme liquide. Le volume de la phase adsorbée V_A est égal au produit $n_A v$, n_A étant le nombre de moles adsorbées au point A et v le volume molaire de l'adsorbat liquide à la température de l'isotherme. D'après L. GURVITSCH (45) V_A est, pour un adsorbant donné, une constante indépendante de la température et de la nature de l'adsorbat, à condition toutefois que le diamètre des pores corresponde à 2 ou 3 fois le diamètre de la molécule adsorbée, c'est-à-dire dans le cas des micropores.

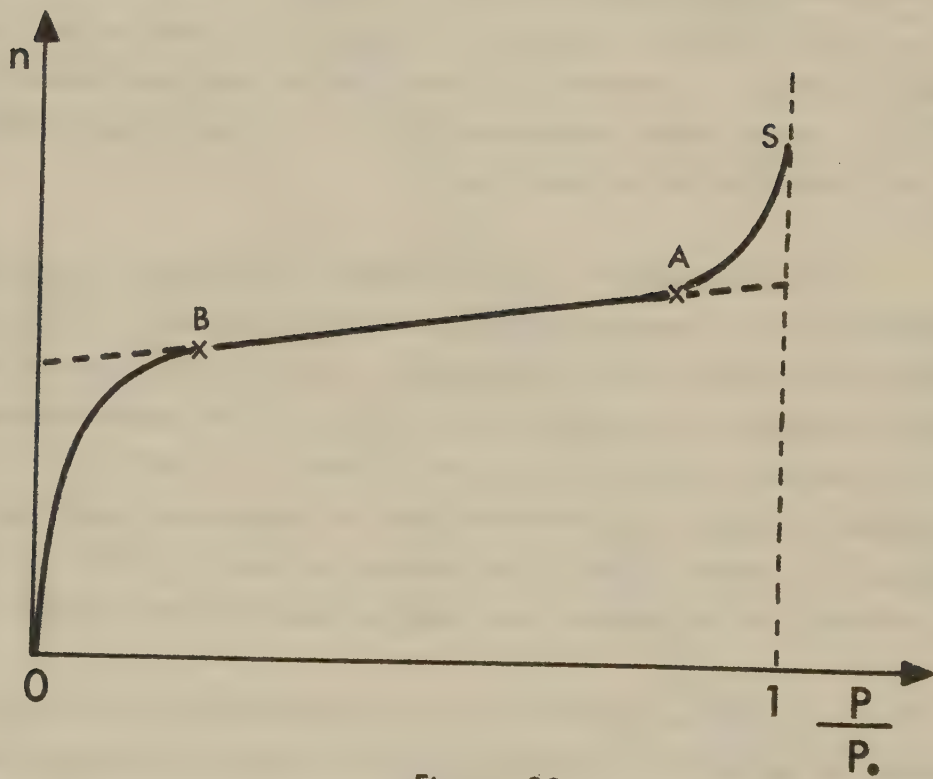


Figure 32

TABLEAU VIII

Heulandite

Quantité molaire correspondant au $\frac{1}{4}$ de la cellule élémentaire.

Isotherme t°C	n_B	$V_B \pm 1$ cm ³ .mole ⁻¹	n_A	$V_A \pm 1$ cm ³ .mole ⁻¹	n_m	$V_S \pm 1$ cm ³ .mole ⁻¹
20	6,41	115	6,60	118	6,83	123
30	6,38	115	6,58	118	6,82	123
40	6,29	114	6,57	118	6,80	123
50	6,18	112	6,54	118	6,72	123
67					6,64	123

TABLEAU IX

Stilbite

Quantité molaire correspondant au $\frac{1}{8}$ de la cellule élémentaire.

Isotherme t°C	n_B	$V_B \pm 1$ cm ³ .mole ⁻¹	n_A	$V_A \pm 1$ cm ³ .mole ⁻¹	n_m	$V_S \pm 1$ cm ³ .mole ⁻¹
20	7,45	134	7,72	139	8,08	145
30	7,41	134	7,63	138	8,06	146
40	7,30	133	7,59	137	8,06	146
50	7,23	132	7,58	138	8,08	147

TABLEAU X

Zéolite 4 A

Quantité molaire correspondant à la cellule élémentaire.

Isotherme t°C	n_B	$V_B \pm 1$ cm ³ .mole ⁻¹	n_A	$V_A \pm 1$ cm ³ .mole ⁻¹	n_m	$V_S \pm 1$ cm ³ .mole ⁻¹
25	24,54	443	25,98	469	28,56	516
40	24,48	444	25,92	470	28,44	516
50	24,36	444	25,74	469	28,20	516
60	24,24	444	25,68	470	28,08	516

Dans les tableaux VIII, IX, X, sont rassemblées les valeurs des volumes d'eau adsorbée pour des valeurs de $\frac{P}{P^0}$ correspondant aux points B, A et S des isothermes (fig. 32), dans tous les cas où expérimentalement nous avons pu atteindre la portion d'isotherme proche de la saturation. Ces différentes valeurs suggèrent plusieurs remarques :

- dans l'intervalle de température étudié, *le volume adsorbé au point A de l'isotherme est constant*. Ainsi d'après la règle de L. GURVITSCH, *le volume des micropores est*

118 cm³.mole⁻¹ pour la heulandite

138 cm³.mole⁻¹ pour la stilbite

470 cm³.mole⁻¹ pour la zéolite 4A.

- le volume adsorbé au point B de l'isotherme, c'est-à-dire le volume d'eau équivalent à la formation d'une monocouche sur les parois des pores est peu différent du volume des micropores.

- la quantité adsorbée au point S est supérieure à la quantité théorique. Ce résultat peut s'expliquer d'une part, par une adsorption superficielle, et d'autre part, par la présence à l'intérieur des canaux de plusieurs sortes d'ions. (la heulandite et la stilbite contiennent des ions Ca⁺⁺, Na⁺, Mg⁺⁺, K⁺ et la zéolite 4A des ions Na⁺ et une très faible quantité d'ions K⁺) : en effet le diamètre effectif des canaux ou des cavités dans lesquels se logent les molécules d'eau est fonction de la nature et de la position des ions assurant l'électroneutralité du composé. Pour connaître l'importance que nous devons attacher à ces valeurs, nous allons les comparer à celles obtenues au moyen d'autres méthodes.

II - TRANSFORMEE LINEAIRE DE LA COURBE CARACTERISTIQUE.

1 - Théorie.

Prenons un gaz de référence pour lequel le coefficient d'affinité β est égal à l'unité. Son potentiel d'adsorption étant ϵ_0 , nous aurons la fonction : $W = \psi(\epsilon_0)$

Pour un gaz quelconque le coefficient d'affinité β étant défini comme le rapport $\frac{\epsilon}{\epsilon_0}$ entre le potentiel de ce gaz ϵ et le potentiel du gaz de référence ϵ_0 , la fonction devient : $W = \psi\left(\frac{\epsilon}{\beta}\right)$

M.M. DUBININ et coll. (46) admettent que le volume est une fonction de GAUSS du potentiel d'adsorption correspondant, c'est-à-dire :

$$W = W_0 e^{-K\epsilon^2} = W_0 e^{-K\left(\frac{\epsilon}{\beta}\right)^2}$$

W_0 désignant le volume total accessible à la phase gazeuse, K étant une constante caractéristique de la distribution des pores.

En explicitant ϵ , l'équation précédente devient :

$$W = W_0 \exp \left[- \frac{KR^2}{\beta^2} \left(T \log \frac{P_0}{P} \right)^2 \right]$$

en posant $KR^2 = B$:

$$W = W_0 \exp \left[- \frac{B}{\beta^2} \left(T \log \frac{P_0}{P} \right)^2 \right] \quad (1)$$

Soulignons que l'expression du potentiel $\epsilon = RT \log \frac{P_0}{P}$ étant valable lors de la formation d'une couche liquide, l'équation précédente ne sera valable que dans un domaine de température très éloigné de la température critique de l'adsorbat.

L'équation (1) se met sous la forme :

$$\log_{10} nv = \log_{10} W_0 - \frac{2,3 B}{\beta^2} \left(T \log_{10} \frac{P_0}{P} \right)^2$$

En portant $\log_{10} nv$ en fonction de $\left(T \log_{10} \frac{P_0}{P} \right)^2$, une droite est obtenue dont l'ordonnée à l'origine permet d'évaluer la valeur de W_0 .

2 - Résultats expérimentaux.

Dans le cas de la heulandite et de la zéolite 4A, les points transformés de la courbe caractéristique s'alignent suivant une droite (fig. 33, 34). La valeur de W_0 déduite de l'ordonnée à l'origine est :

pour la heulandite : $114 \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$
pour la zéolite 4A : $450 \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$

Zéolite 4A : transformée de la courbe caractéristique

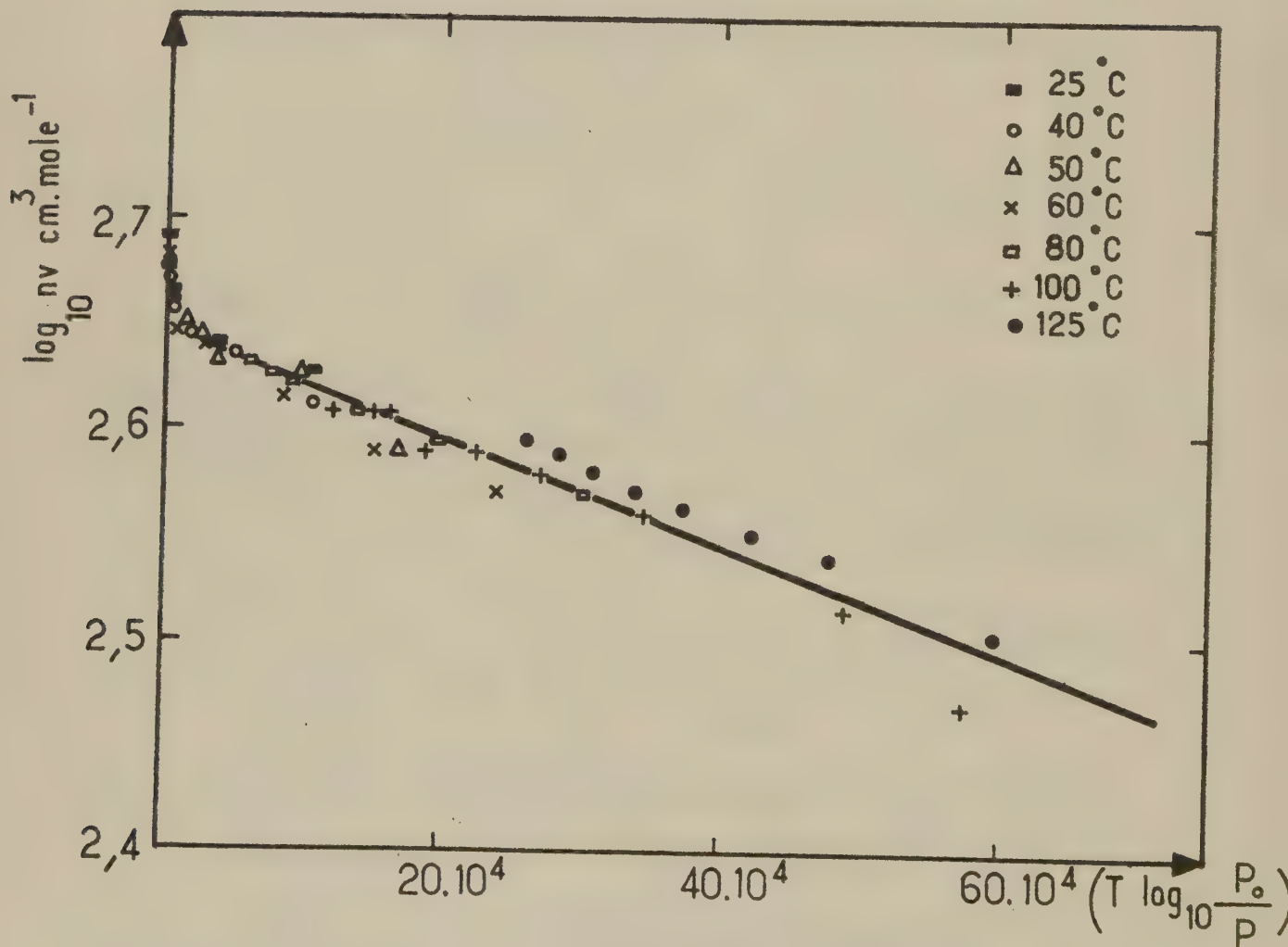


Figure 33

Heulandite : transformée de la courbe caractéristique

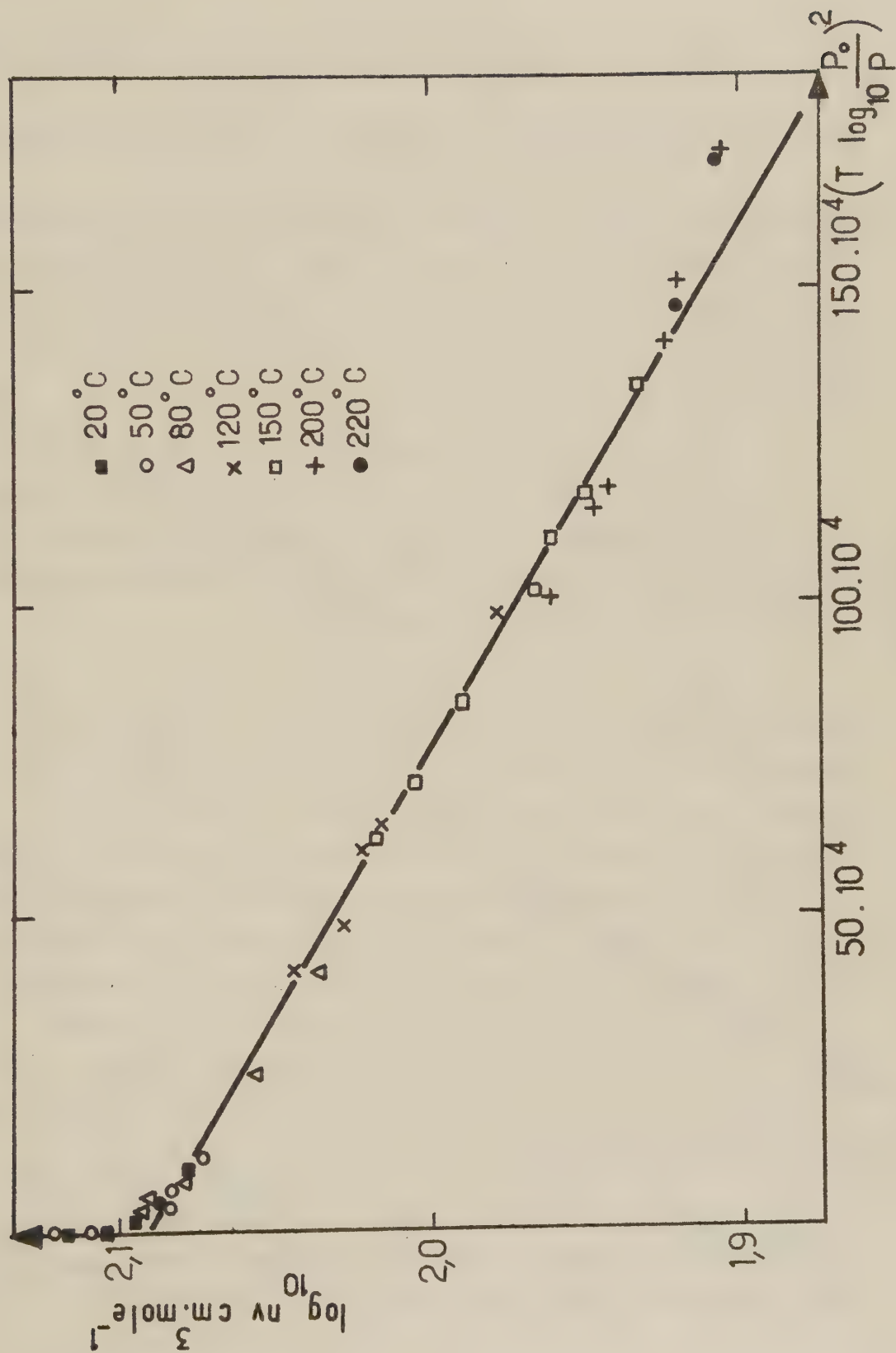


Figure 34

Dans le cas particulier de la stilbite (fig. 35), la courbe

$$\log_{10} nv = f \left(T \log_{10} \frac{P_0}{P} \right)^2 \text{ présente un accident dans le domaine}$$

compris entre 6,7 H₂O - 5 H₂O dû au changement de structure réversible de la charpente zéolitique. Les deux portions linéaires situées avant et après cette transformation permettent de déterminer deux valeurs de W₀, l'une à l'état initial, soit 134 cm³.mole⁻¹ l'autre après transformation soit 117 cm³.mole⁻¹.

3 - Comparaison des résultats avec les précédents.

Dans le cas de la heulandite, de la zéolite 4A, et de la stilbite avant le changement de structure réversible, les valeurs des volumes W₀ évaluées d'après la transformée de M.M. DUBININ, correspondent aux volumes V_B des isothermes d'adsorption.

Si l'on suppose qu'au point B le volume adsorbé est bien équivalent au volume de la monocouche, le volume W₀ serait le volume de la monocouche et non le volume total effectif des micropores. Ce résultat va dans le sens de la thèse soutenue par M.G. KAGANER (47) et qui est la suivante : la valeur W₀ déterminée d'après la transformée linéaire de M.M. DUBININ ne représenterait pas le volume total effectif des micropores, mais seulement le volume équivalent à la monocouche. Le raisonnement inverse est aussi valable. Si l'on part de l'hypothèse de M.G. KAGANER, admettant que le volume W₀ est le volume équivalent à la monocouche, le point B de l'isotherme d'adsorption correspond bien à la formation d'une monocouche. Remarquons cependant, que les valeurs de W₀ sont peu différentes de celles des volumes V_A.

Il est intéressant de comparer les valeurs de ces différents volumes, évaluées à partir de méthodes expérimentales d'adsorption, à celles calculées d'après les données cristallographiques.

Stilbite : transformée de la courbe caractéristique

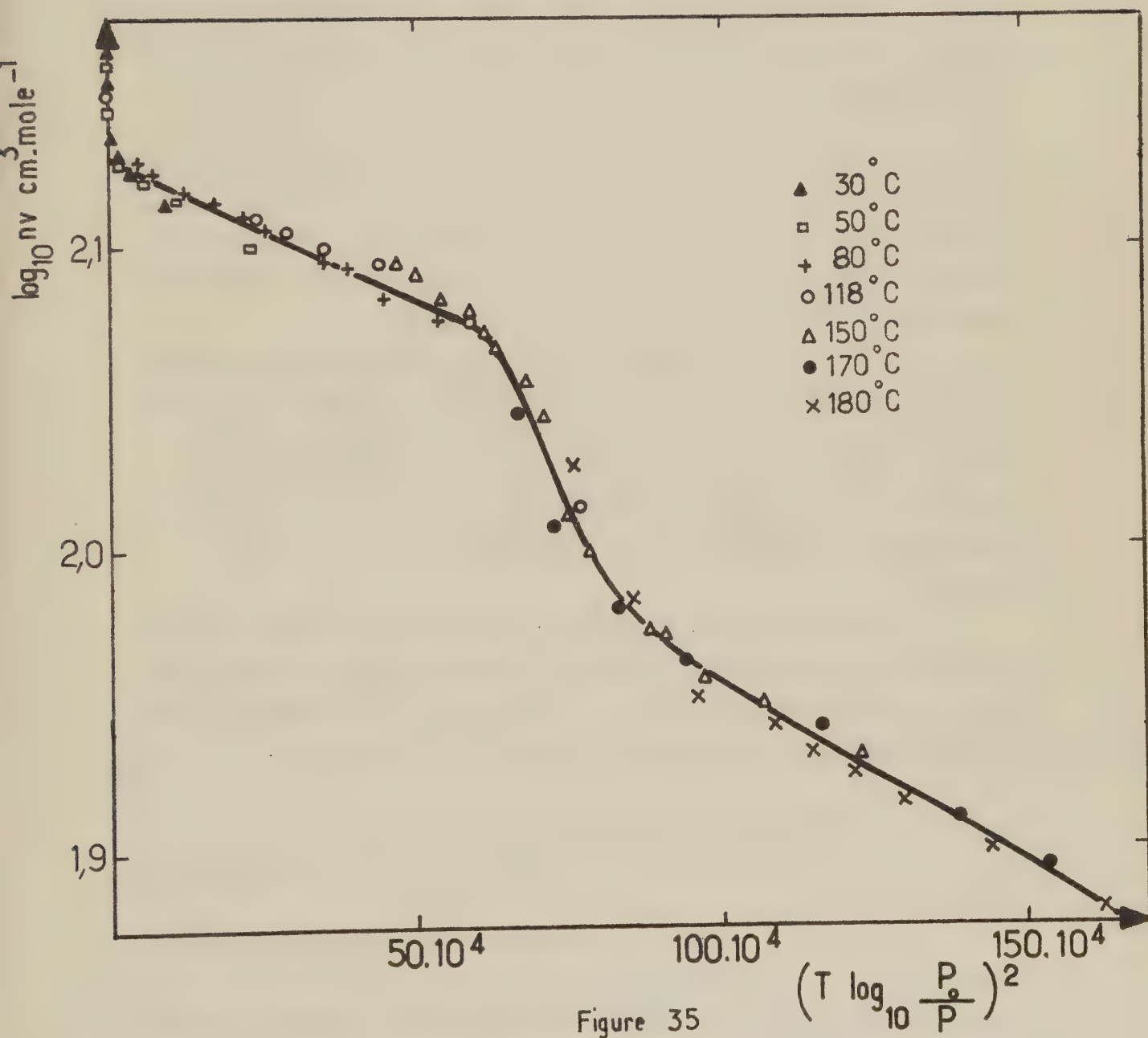


Figure 35

C - CALCUL DU VOLUME DES MICROPORES A PARTIR DES DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES : METHODE DE A.V. KISELEV ET A.A. LOPATKIN.

1 - Principe de la méthode.

La méthode de calcul, appliquée à la détermination des volumes des cavités des zéolites synthétiques type A et X, consiste à déduire du volume de la cellule élémentaire, l'encombrement des tétraèdres SiO_4 et AlO_4 occupant cette cellule (48) ; pour cela, on calcule le volume du tétraèdre circonscrit aux quatre sphères représentant les atomes d'oxygène. Chaque atome d'oxygène étant commun à deux tétraèdres, il faut déduire de ce volume les parties communes aux tétraèdres circonscrits voisins. Cette méthode de calcul repose sur les hypothèses suivantes :

- La cellule élémentaire contient le même nombre de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 , de sorte qu'il est possible d'imaginer un tétraèdre élémentaire moyen RO_4 ayant pour valeur de l'arête la moyenne entre la distance des deux atomes d'oxygène des tétraèdres AlO_4 et SiO_4 . Pour les tétraèdres AlO_4 et SiO_4 ces distances O - O sont respectivement 2,80 et 2,64 Å. Le tétraèdre moyen a donc pour côté : $a = 2,71 \text{ Å}$.

- L'ensemble des tétraèdres circonscrits aux sphères représentant les atomes d'oxygène forme une figure géométrique régulière de sorte que toutes les liaisons O - O peuvent être considérées comme équivalentes, de même que les liaisons Al - O et Si - O.

2 - Détermination du volume intracrystallin.

Le calcul sera fait en considérant la formule théorique du composé envisagé.

. Calcul du volume V' du tétraèdre circonscrit aux quatre atomes A' , B' , C' , D' . (fig. 36).

Soit a' l'arête d'un tel tétraèdre. Son volume est donné par l'expression : $V' = a'^3 \cdot 0,1179$.

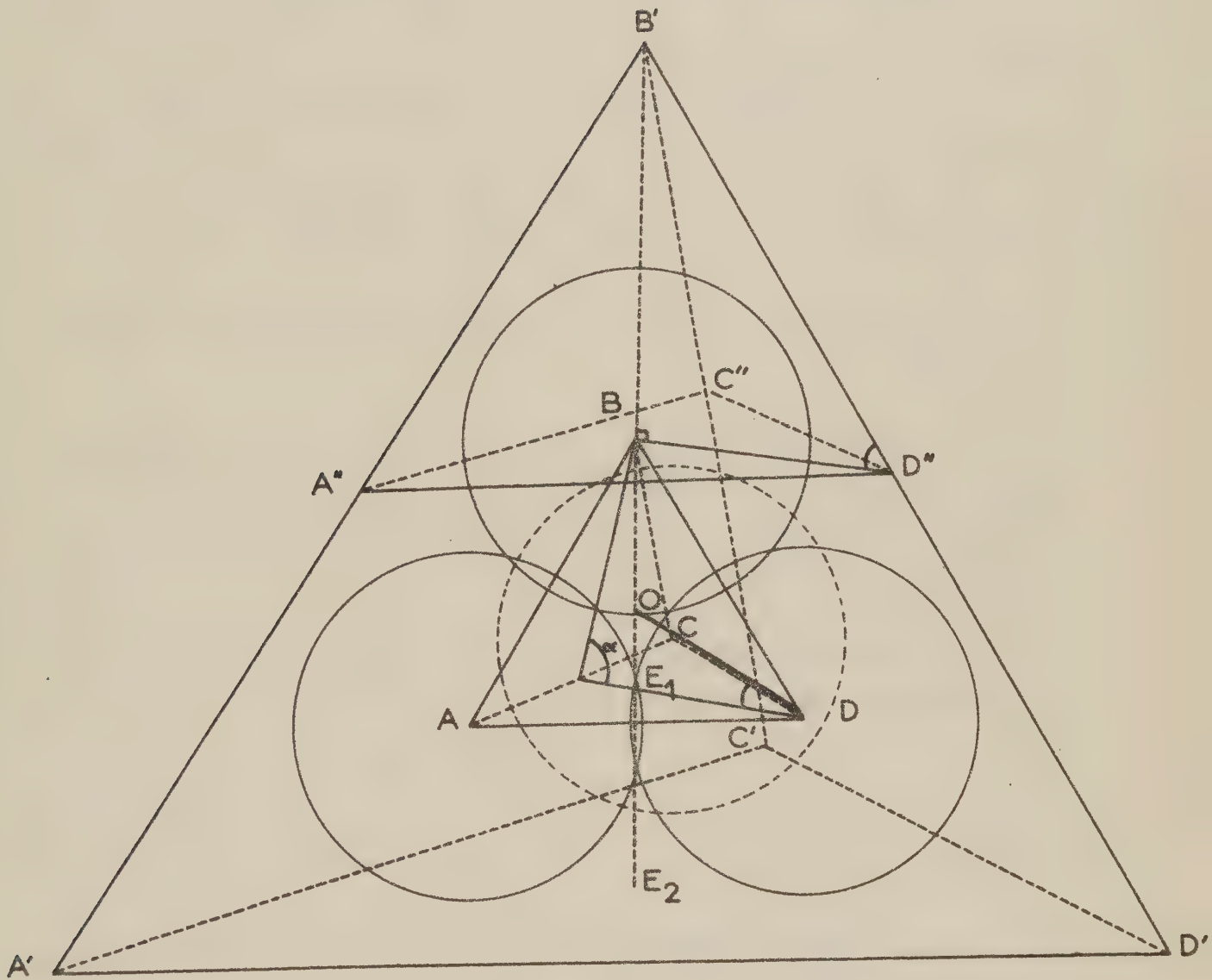


Figure : 36

Sur la figure 36 on constate que : $a' = \frac{2\sqrt{3}}{\operatorname{tg} \frac{\alpha}{2}} \cdot OE_2$

avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha = 70 \text{ degrés : angle formé par deux faces du tétraèdre} \\ OE_2 = OE_1 + E_1E_2 \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} OE_1 = \frac{a\sqrt{3}}{6} \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} \text{ avec } a = 2,71 \text{ \AA} \\ E_1E_2 = r_O = 1,32 \text{ \AA} \end{array} \right.$$

Le calcul donne pour a' la valeur de $9,24 \text{ \AA}$ et pour le volume la valeur : $V' = 93 \text{ \AA}^3$.

Les atomes d'oxygène A, B, C et D sont communs aux tétraèdres circonscrits voisins. Il est donc logique de soustraire au volume du tétraèdre élémentaire, la moitié de la partie commune à deux tétraèdres, c'est-à-dire le volume du tétraèdre A"B'C"D".

. Calcul du volume V'' du tétraèdre commun A"B'C"D". Appelons a'' l'arête de ce tétraèdre. Son volume est :

$$V'' = a''^3 \cdot 0,1179$$

$$\text{avec } a'' = B'B \sqrt{\frac{3}{2}} = 4,91 \text{ \AA} \quad \text{d'où } V'' = 13,96 \text{ \AA}^3.$$

Pour chaque tétraèdre A'B'C'D', il existe quatre tétraèdres A"C'C"D".

Au volume V' il sera donc soustrait, quatre fois le volume V'' .

Du fait que $2 a'' > a'$, le tétraèdre A'B'C'D' est coupé par les quatre tétraèdres circonscrits voisins en formant six petits tétraèdres d'arête $2a'' - a' = 0,58 \text{ \AA}$, dont le volume est :

$6 v''' = 6,0,023 \text{ \AA}^3$, volume que nous devons rajouter au volume total.

. Le volume intracristallin, pour une cellule élémentaire sera donnée par l'expression :

$$w_c = V - 93 x + 4.13,96 x - 6.0,023 x \quad (2)$$

avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} V : \text{volume de la maille élémentaire} \\ x : \text{nombre de tétraèdres présents dans une cellule élémentaire} \end{array} \right.$$

3 - Résultats expérimentaux.

a - Cas de la zéolite 4A.

Pour la zéolite 4A, A.V. KISELEV et A.A. LOPATKIN, employant cette méthode de calcul, ont déterminé le volume accessible à la phase gazeuse.

Dans cette zéolite, se trouvent deux sortes de cavité, l'une de diamètre 11,4 Å, l'autre de diamètre 6,6 Å. Seules les grandes cavités se remplissent d'adsorbat. On doit donc soustraire au volume intracristallin le volume de ces petites cavités. Le volume d'une de ces petites cavités, supposées sphériques, est évalué à 150 Å³.

La cellule élémentaire contient une unité cubo-octaédrique, c'est-à-dire une grande cavité, une petite cavité et 24 tétraèdres RO₄, et a pour paramètre absolu a₀ = 12,32 Å. Le volume accessible à l'adsorbat, soit le volume d'une grande cavité est : $w = w_c - 150 = 825 \text{ Å}^3$.

Pour une quantité molaire correspondant à une cellule élémentaire le volume est : $W = 497 \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$.

b - Cas de la heulandite et de la stilbite.

Dans le cas de la heulandite et de la stilbite, le rapport du nombre de tétraèdres $\frac{(AlO_4)}{(SiO_4)} = \frac{2}{7}$ étant très différent de 1,

la deuxième condition de A.V. KISELEV et A.A. LOPATKIN n'est pas satisfaite. Nous avons calculé la longueur de l'arête d'un nouveau tétraèdre moyen RO_4 , en tenant compte de ce rapport. Elle est de 2,67 Å. Notons que dans un travail récent sur la structure de la heulandite A.B. MERKLE et coll. ont déterminé une valeur identique pour la valeur de l'arête du tétraèdre moyen RO_4 de ce composé (4). La relation devient alors :

$$w_c = V - 91,9 x + 4.13,96 x - 6.0,028 x$$

et les volumes intracristallins de la cellule élémentaire sont :

$$w_c \text{ heulandite} = 766 \text{ Å}^3 \quad w_c \text{ stilbite} = 1810 \text{ Å}^3$$

valeurs calculées à partir des volumes de la maille élémentaire de ces deux composés évalués au chapitre VI.

Pour les quantités molaires précédemment envisagées, le volume sera :

$$\begin{aligned} \text{Heulandite} \left(\frac{1}{4} \text{ de la cellule élémentaire} \right) : \quad W &= 115 \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \\ \text{Stilbite} \left(\frac{1}{8} \text{ de la cellule élémentaire} \right) : \quad W &= 136 \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \end{aligned}$$

Il est difficile d'évaluer dans le cas de ces deux zéolites, la partie du volume intracristallin non accessible à l'adsorbant. Ainsi le volume intracristallin que nous venons de calculer est une valeur par excès du volume accessible à la phase adsorbée.

4 - Comparaison avec les résultats précédents.

Les différentes valeurs des volumes V_B , V_S , V_A , W_O et W sont réunies dans le tableau XI. Elles suggèrent plusieurs remarques :

TABEAU XI

Composé	V_B $\text{cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$	V_A $\text{cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$	W_o $\text{cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$	W $\text{cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$	V_S $\text{cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$
Heulandite	114	118	114	115	123
Stilbite	133	138	134	136	146
Zéolite 4A	444	470	450	497	516

- pour les trois zéolites étudiées la valeur du volume géométrique accessible à l'adsorbat est du même ordre de grandeur que le volume adsorbé au point A de l'isotherme $n = f\left(\frac{P}{P_o}\right)$.

- dans le cas de la heulandite et de la stilbite les volumes V_A , W_o et W sont équivalents. Il en résulte que le volume moyen offert à la phase adsorbée est de :

115 $\text{cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$ pour la heulandite

136 $\text{cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$ pour la stilbite.

Ces volumes sont peu différents de ceux adsorbés au point B. En admettant, malgré les restrictions formulées par PIERCE et coll. (44) que le volume V_B représente une quantité équivalente à la formation d'une monocouche sur les parois des pores et en prenant pour aire de la section droite de la molécule d'eau à 24°C, 10,6 Å² (49), la surface des pores déduites des valeurs de V_B est de :

698 m².g⁻¹ pour la beulandite

809 m².g⁻¹ pour la stilbite.

Le volume V_S adsorbé dans des conditions proches de la saturation est supérieur d'environ 8 % au volume géométrique des pores. Ceci est sans doute la conséquence d'une adsorption superficielle importante.

- dans le cas de la zéolite 4A, sont comparables, d'une part les volumes W_0 et V_B , d'autre part les volumes W et V_S . Ainsi il apparaît, que *le volume W_0 , déterminé à partir de la transformée linéaire de M.M. DUBININ et le volume au point B de l'isotherme $n = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$ sont très différents du volume géométrique W des micropores : ils lui sont inférieurs d'environ 10 %. En outre le volume V_S adsorbé dans des conditions proches de la saturation est supérieur de seulement 4 % au volume intracristallin.*

Le calcul de la surface spécifique, à partir des données du point B, donne la valeur de $919 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ en prenant pour aire de la section droite de la molécule d'eau à 24°C , $10,6 \text{ \AA}^2$. Des auteurs ont montré (50) que pour certains composés la valeur de $10,6 \text{ \AA}^2$, évaluée à partir de la masse volumique de l'eau à 24°C , doit être ajustée à $14,8 \text{ \AA}^2$. Avec cette nouvelle valeur la surface spécifique devient : $1284 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Remarquons que ces deux valeurs de la surface spécifique encadrent celle calculée à partir de considérations géométriques par A.V. KISELEV et A.A. LOPATKIN (48) et qui est de $1119 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

CHAPITRE VI

TRANSFORMATION STRUCTURALE DE LA HEULANDITE ET DE LA STILBITE AU COURS DE LA DESHYDRATATION ET DE LA REHYDRATATION

A - DETERMINATION DES PARAMETRES CRISTALLINS DES NOUVELLES PHASES.

1 - Etude de la heulandite.

a - Réseau monoclinique, pseudo-orthorhombique de la heulandite.

La heulandite naturelle ayant une composition chimique variable suivant la provenance de l'échantillon, il nous a paru nécessaire de déterminer avec précision les paramètres cristallins de notre souche. Dans ce but, nous avons effectué un diagramme de poudre à l'aide d'un double monochromateur (rayonnement K_{α} du cuivre) (fig. 37) et à partir des valeurs des distances interréticulaires et de leurs indexations (tableau XII), nous avons calculé les paramètres absolus de la maille monoclinique. Ils sont très proches de ceux donnés récemment par A.B. MERKLE et coll. (4). Ainsi :

$$a_m = 17,61 \text{ \AA} \quad b_m = 17,80 \text{ \AA} \quad c_m = 7,37 \text{ \AA} \quad \beta_m = 116^{\circ}20'$$

$$Z = 4 \quad V = 2070 \text{ \AA}^3$$

A partir de cette maille, comme le montre la figure 38, il est possible de définir une maille élémentaire pseudo-orthorhombique, dont les valeurs des paramètres sont :

$$a_o = 7,37 \text{ \AA} \quad b_o = 17,80 \text{ \AA} \quad c_o = 15,79 \text{ \AA} \quad \beta = 91^{\circ}36'$$

$$Z = 4 \quad V = 2071 \text{ \AA}^3$$

TABLEAU XII

Heulandite

Maille monoclinique : $a_m = 17,61 \text{ \AA}$ $b_m = 17,80 \text{ \AA}$ $c_m = 7,37 \text{ \AA}$ $\beta_m = 116^\circ 20'$
 Maille pseudo-orthorhombique : $a_o = 7,37 \text{ \AA}$ $b_o = 17,80 \text{ \AA}$ $c_o = 15,79 \text{ \AA}$ $\beta = 91^\circ 36'$

I	d_{obs}	d_{cal}	h k l monoclinique	h k l pseudo- orthorhombique
F	8,90	8,90	020	020
TF	7,89	7,89	200	002
F	6,75	6,75	201	101
F	6,61	6,61	001	101
tf	5,30	5,30	021	121
F	5,22	5,22	311	112
F	5,09	5,09	111	112
f	5,04	5,05	310	013
f	4,62	4,62	131	130
mF	4,34	4,34	401	103
mF	3,95	3,95-3,94	400-330	004-033
f	3,90	3,90	421	123
f	3,87	3,88	240	042
f	3,81	3,82	221	123
f	3,69	3,69-3,68	041-202	141-200
mF	3,54	3,54	312	211
f	3,50	3,50	112	211
f	3,45	3,45	511	114
mF	3,41	3,40	222	220
mF	3,38	3,38-3,37	311-402	114-202
f	3,30	3,30	002	202
mF	3,16	3,16	422	222
f	3,10	3,11-3,10	510-441-022	015-143-222
f	3,06	3,06	241-132	143-231
f	3,02	3,03-3,01	531-512	134-213
tf	2,97	2,97-2,96	060-151	060-152
f	2,95	2,95	440-350	044-053
mf	2,94	2,94-2,93	112-601	213-105
tf	2,87	2,87	401	105
F	2,78	2,79-2,78	530-621-260	035-125-062

Clichés de diffraction X au double monochromateur

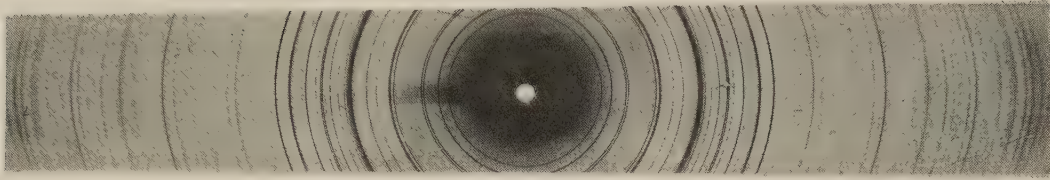


Figure 37 : Heulandite

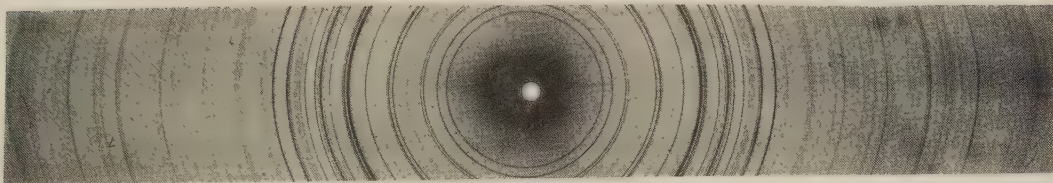


Figure 39 : Métaheulandite β

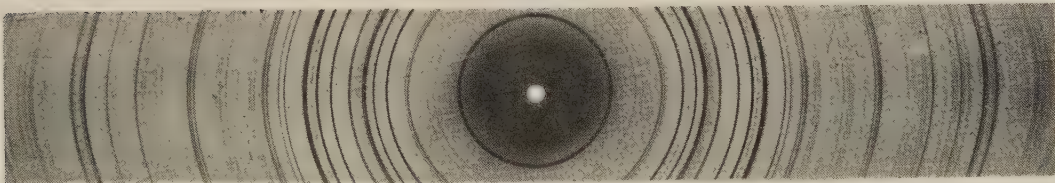


Figure 41 : Stilbite

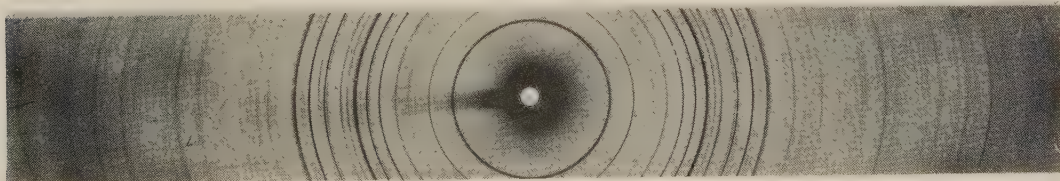


Figure 43 : Métastilbite réhydratée stable à 25 °C

Cette maille pseudo-orthorhombique est centrée. En effet, comme le montre la figure 38, l'atome de coordonnées $\frac{1}{2} ; \frac{1}{2} ; 0$ dans la maille monoclinique, a pour coordonnées $\frac{1}{2} ; \frac{1}{2} ; \frac{1}{2}$ dans la maille pseudo-orthorhombique. Donc, comme on peut le constater dans le tableau XII, seuls apparaissent les plans réticulaires de la maille pseudo-orthorhombique pour lesquels :

$$h_o + k_o + l_o = 2n.$$

Remarquons que le passage d'un système à l'autre se fait suivant les permutations :

$$h_o = l_m \quad k_o = k_m \quad l_o = h_m + l_m$$

Dans la suite de ce travail, nous ne nous référerons qu'à la maille pseudo-orthorhombique a_o, b_o, c_o, β .

b - Passage heulandite-métaheulandite α .

Rappelons que le départ des trois premières molécules d'eau contenues dans la heulandite, c'est-à-dire entre les degrés d'hydratation 8,51 H_2O et 3,2 H_2O , n'entraîne aucune modification du réseau cristallin. Par contre, lorsque cette zéolite est déshydratée entre les taux 3,2 H_2O et 2 H_2O , son réseau pseudo-orthorhombique subit une contraction irréversible. Ce résultat, connu depuis fort longtemps (2) (6) à (14), est en accord avec la structure établie par A.B. MERKLE et coll. en 1966. Ces auteurs signalent en effet, qu'environ la moitié des molécules d'eau contenues dans ce minéral est plus intimement liée aux atomes de calcium que les autres.

La contraction que subit le réseau entre les degrés d'hydratation 3,2 et 2 H_2O est accompagnée d'un léger réarrangement du réseau qui passe de la symétrie monoclinique pseudo-orthorhombique à la symétrie orthorhombique. Nous avons suivi cette transformation à température et atmosphère ambiantes, à partir d'échantillons différemment déshydratés et préparés directement en balance. Cette méthode se justifie par le fait que de tels échantillons se réhydratent très lentement et que, soumis aux rayons X dès leur sortie de la balance, leur structure initiale n'a pas le temps d'évoluer (69).

Heulandite : projection sur le plan (010)

- 108 -

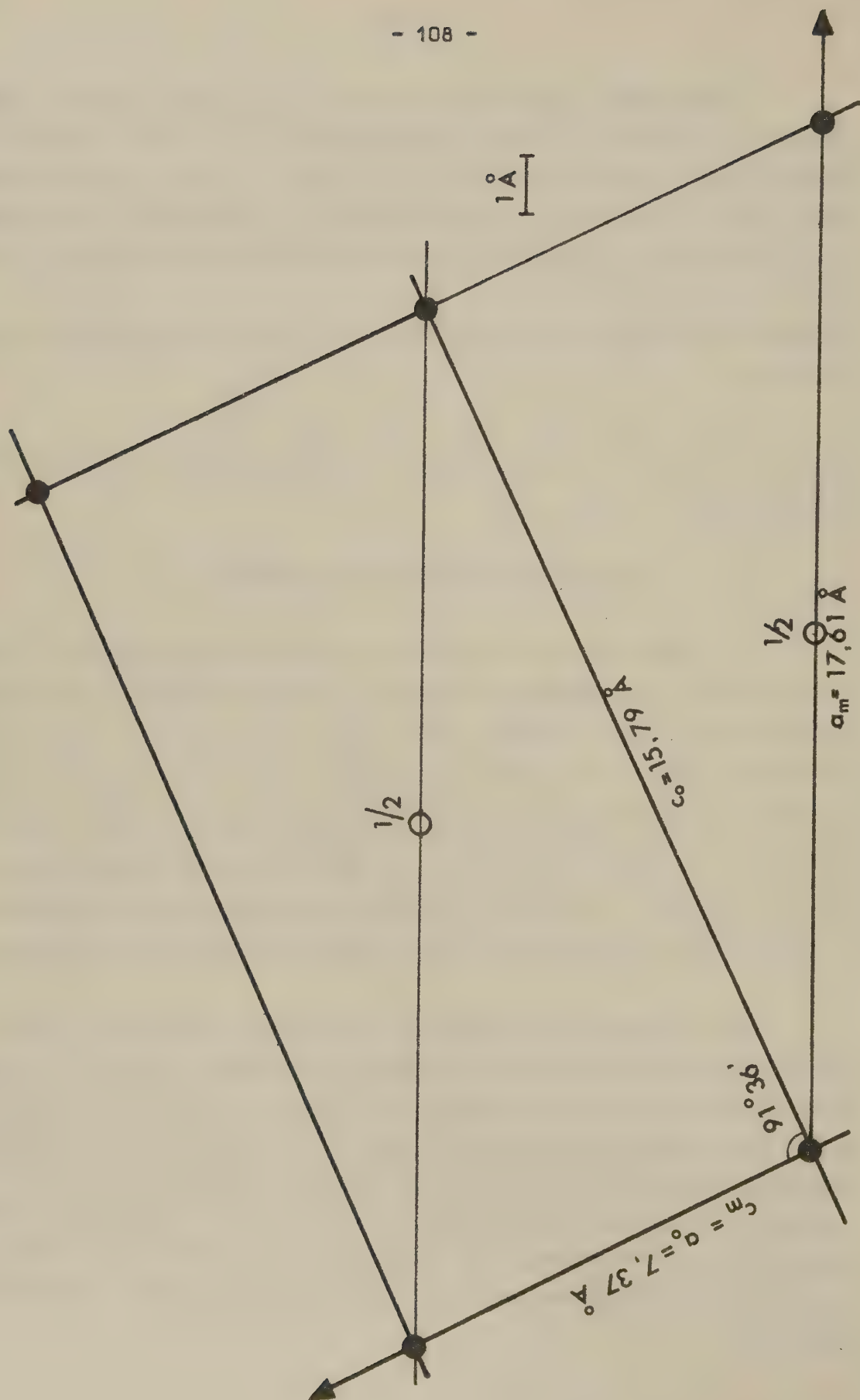


Figure 38

Les valeurs numériques des espacements d_{hkl} et des intensités relatives consignées dans le tableau XIII font apparaître les caractéristiques suivantes :

- Dans un premier temps, *l'intensité des raies de diffraction de la heulandite décroît progressivement* et il ne semble pas qu'il y ait de variation sensible des paramètres de la maille jusqu'à une déshydratation correspondant approximativement à la phase en $2,9 \text{ H}_2\text{O}$.

- Puis *quelques-unes de ces raies se déplacent laissant prévoir une contraction du réseau*, comme on peut le constater pour le taux d'hydratation $2,6 \text{ H}_2\text{O}$. Lorsque la déshydratation est poursuivie, la plupart de ces raies disparaissent, par exemple, celles d'indexation hkl : $020 - \bar{1}23 - 042 - \bar{2}22 - 060$.

- Enfin, simultanément à la diminution des intensités des pics de diffraction du réseau de la heulandite, *des raies apparaissent dont la position varie avec le teneur en eau*. Elles sont particulièrement visibles à partir du degré d'hydratation $2,5 \text{ H}_2\text{O}$. Elles appartiennent à *un nouveau réseau, celui de la métaheulandite*. Les plus intenses correspondent aux indexations hkl de la nouvelle phase : $020 - 103 - 004 - 042 - 060$.

c - Métaheulandite α .

Lorsque la déshydratation est poursuivie jusqu'au degré d'hydratation $2 \text{ H}_2\text{O}$, seule existe la phase métaheulandite que nous désignerons par α , de structure orthorhombique. Les paramètres absolus de la maille a, b, c ont été déterminés à 210°C par J. WYART (2) au moyen de la méthode du cristal tournant. Les valeurs des distances interréticulaires que nous avons observées à 25°C , nous ont amenés à modifier légèrement ces paramètres. Ainsi :

$$a = 7,26 \text{ \AA} \quad b = 16,60 \text{ \AA} \quad c = 15,20 \text{ \AA} \quad V = 1832 \text{ \AA}^3$$

Si la déshydratation est poussée au-delà de $1,5 \text{ H}_2\text{O}$, une diminution progressive de l'intensité des pics de diffraction est constatée, les plans (0 k 0) étant les derniers à disparaître.

TABLEAU XIII

Heulandite 6,51 H₂O

Métaheulandite α

$$a_0 = 7,37 \text{ \AA} \quad b_0 = 17,80 \text{ \AA} \\ c_0 = 15,79 \text{ \AA} \quad \beta = 91^\circ 36'$$

2,9 H₂O2,6 H₂O2,5 H₂O

$$a = 7,26 \text{ \AA} \quad b = 16,60 \text{ \AA} \\ c = 15,20 \text{ \AA}$$

I	d _{obs} Å	d _{cal} Å	h k l	ΔI*	d _{obs} Å	ΔI	d _{obs} Å	ΔI	d _{obs} Å	d _{obs} Å	d _{cal} Å	h k l
F	8,90	8,90	020**	↘	8,90	↘	8,86	↘	8,65	8,29	8,30	020
TF	7,89	7,89	002		8,35		8,33	↘	8,20			
tf	5,30	5,30	121		7,89			↘		5,20	5,20	031
F	5,22	5,22	112		5,24		5,24	↘	5,17			
F	5,09	5,09	112		5,09		5,09	↘	5,02	5,00	5,01	112
F	4,34	4,34	103					↘	4,13	4,14	4,15	103-040
mF	3,94	3,94	033-004									
mF	3,90	3,90	123	↘	3,91		3,88	↘	3,88			
f	3,87	3,88	042		3,86		3,86	↘	3,86			
f	3,81	3,82	123		3,75	↘	3,75	↘	3,79	3,81	3,81-3,80	132-004
f	3,69	3,69	141-200					↘	3,65	3,64	3,64-3,63	042-200
f	3,54	3,54	211		3,57		3,56	↘	3,53	3,51	3,51	141
mF	3,45	3,45	114									
mF	3,41	3,40	220	↘	3,42	↘	3,42		3,38	3,36	3,33	220
f	3,30	3,30	202		3,32		3,32		3,28			
mF	3,16	3,16	222	↘	3,17	↘	3,17		3,14			
f	3,10	3,11-3,10	015-143-222		3,11							
f	3,06	3,06	143-231	↘	3,08	↘	3,08			3,03	3,04-3,02	222-150
f	3,02	3,03-3,01	134-213									
tf	2,97	2,97-2,96	060-152	↘	2,97	↘	2,96	↘	2,93	2,93	2,94-2,91	143-213
f	2,95	2,95	044-053									
mF	2,94	2,94-2,93	213-105									
tf	2,87	2,87	105							2,82	2,81-2,80	044-152-105
F	2,78	2,79-2,78	035-125-062		2,79		2,78	↘	2,76	2,77	2,76-2,77	053-060

ΔI*: variation d'intensités des raies de diffraction.

** Les indices en italique correspondent aux plans qui demeurent dans la structure de la métaheulandite.

La comparaison des indices hkl relatifs aux plans réticulaires de la heulandite et de la métaheulandite α montre la conservation d'un grand nombre d'entre eux, correspondant pour la plupart aux diffractions les plus intenses.(tableau XIII).

d - Métaheulandite β .

Lorsque la déshydratation de la métaheulandite α n'est pas poussée au-delà de 1 H₂O, cette phase peut se réhydrater entièrement ou partiellement tout en conservant la symétrie orthorhombique. Une importante dilatation de la maille est alors observée. Les paramètres absolus de la nouvelle maille a', b', c', deviennent :

$$a' = 7,60 \text{ \AA} \quad b' = 17,60 \text{ \AA} \quad c' = 15,70 \text{ \AA} \quad V = 2100 \text{ \AA}^3$$

Les valeurs numériques des espacements d_{hkl} d'un échantillon réhydraté à 5,5 H₂O à 25°C, évaluées à partir d'un spectre de diffraction obtenu à l'aide d'un double monochromateur, sont consignées dans le tableau XIV. Nous désignerons par métaheulandite β , la métaheulandite α réhydratée (fig. 39). Dans l'indexation relative à la phase métaheulandite β , nous n'avons conservé que les plans répondant à la condition $h + k + l = 2n$ (cas de la heulandite, produit de départ). Soulignons que ce choix est arbitraire car la structure de ce composé n'étant pas établie, nous ne connaissons pas son groupe d'espace.

Il est intéressant de remarquer que la succession des plans réticulaires est sensiblement la même pour les deux variétés de métaheulandite et que le volume de la maille de la métaheulandite β retrouve une valeur proche de celle de la phase primitive, la heulandite (tableau XIV).

e - Conclusion.

D'après les résultats expérimentaux que nous venons d'exposer, il ne semble pas qu'il y ait évolution continue des paramètres du réseau de

TABLEAU XIV

Métaheulandite β $a' = 7,60 \text{ \AA}$ $b' = 17,60 \text{ \AA}$ $c' = 15,70 \text{ \AA}$ $V = 2100 \text{ \AA}^3$

I	$d_{\text{obs}} \text{ \AA}$	$d_{\text{cal}} \text{ \AA}$	h k l
F	8,79	8,80	020 *
TF	7,85	7,85	002
f	5,85	5,86	022
tf	5,47	5,49	031
TF	5,22	5,22	112
f	5,01	5,02	013
f	4,59	4,64	130
F	3,93	3,93	004
mF	3,87	3,87	123
mF	3,79	3,80	200
f	3,70	3,70	141
f	3,50	3,49	220
f	3,44	3,43	051
mF	3,41	3,42	114-202
f	3,08	3,08	143
f	3,02	3,03	213
tf	2,95	2,96	152
f	2,93	2,93	060-044
f	2,92	2,92	053
mF	2,76	2,77-2,76-2,75	035-125-062

* Les indices en italique correspondent aux plans qui demeurent dans la structure de la métaheulandite

la heulandite pour aboutir à ceux de la métaheulandite, mais apparition d'une nouvelle phase. Les diffractogrammes des phases en $2,6 \text{ H}_2\text{O}$ et $2,5 \text{ H}_2\text{O}$ proviennent en fait de la superposition des réseaux de la heulandite et de la métaheulandite, avec pour l'un et l'autre de petites fluctuations des paramètres. Nous rapprocherons ce résultat d'un fait expérimental observé lors de la déshydratation isobare par montée lente et linéaire de température : pour des pressions supérieures à 50 torrs la courbe $n = f(T)_p$ présente un point d'inflexion au niveau du degré d'hydratation $2,5 \text{ H}_2\text{O}$. Ce point d'inflexion ne se retrouve pas sur les courbes de déshydratation isobare ou isotherme tracées par méthode statique.

Ainsi, il n'y a pas de transformation irréversible heulandite-métaheulandite suivant une courbe unique (P,T) de vitesse de déshydratation nulle, mais dans un domaine compris entre les courbes $(P,T)_{3,2 \text{ H}_2\text{O}}$ et $(P,T)_{2 \text{ H}_2\text{O}}$.

L'analyse des valeurs des paramètres absolus de la maille de la heulandite et de la métaheulandite α montre que la variation la plus importante se situe suivant l'axe b : elle est de l'ordre de 7 %. Ce résultat est tout-à-fait compatible avec la structure en couches de ce minéral. Le départ des molécules d'eau, logées dans des canaux, disposés dans le plan cristallographique a, c , qui constitue le clivage parfait (010) bien connu, provoque un rapprochement des couches formées par les tétraèdres RO_4 .

2 - Etude de la stilbite.

a - Réseau monoclinique, pseudo-orthorhombique de la stilbite.

Comme nous le verrons par la suite, les valeurs des paramètres de la maille monoclinique données par E. GALLI et G. GOTTARDI (22) se sont révélées très proches de nos valeurs calculées et nous les avons adoptées de préférence à celles préconisées par J. WYART (2). Ainsi :

$$a_m = 13,64 \text{ \AA} \quad b_m = 18,24 \text{ \AA} \quad c_m = 11,27 \text{ \AA} \quad \beta = 128^\circ$$

$$Z = 4 \quad V = 2209 \text{ \AA}^3$$

Le groupe de symétrie est $C 2/m$.

Dans cette maille monoclinique a_m, b_m, c_m, β_m , la direction de la rangée $[102]$ est sensiblement perpendiculaire à l'axe (100) . Il nous a donc été possible de calculer les paramètres d'une autre maille monoclinique, pseudo-orthorhombique a_o, b_o, c_o, β , schématisée sur la figure 40. Les nouveaux paramètres prennent les valeurs suivantes :

$$a_o = a_m = 13,64 \text{ \AA} \quad b_o = b_m = 18,24 \text{ \AA} \quad c_o = 17,76 \text{ \AA}$$

$$\beta = 90^\circ 46' \quad V = 4418 \text{ \AA}^3 \quad Z = 8$$

Le passage des indexations h_m, k_m, l_m , des plans du réseau monoclinique, aux indexations h_o, k_o, l_o , du système pseudo-orthorhombique se fait au moyen des permutations :

$$h_o = h_m \quad k_o = k_m \quad l_o = h_m + 2 l_m$$

Les valeurs des distances interréticulaires calculées à partir de ces paramètres sont en bon accord avec celles observées sur un diagramme de poudre, effectué à l'aide d'un double monochromateur (rayonnement K_α du cuivre) (tableau XV). (fig. 41).

En analysant les valeurs des indexations h_o, k_o, l_o , du système pseudo-orthorhombique, il apparaît qu'elles répondent aux conditions :

$$h_o + k_o = 2n \quad k_o + l_o = 2n \quad l_o + h_o = 2n$$

ce sont celles d'un réseau à faces centrées.

En effet, la maille pseudo-orthorhombique précédemment définie correspond à un réseau à faces centrées, car les coordonnées des positions équivalentes, qui dans le réseau monoclinique $C 2/m$ sont $0 ; 0 ; 0$ et $\frac{1}{2} ; \frac{1}{2} ; 0$, deviennent dans le réseau pseudo-orthorhombique $0 ; 0 ; 0, \frac{1}{2} ; 0 ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} ; \frac{1}{2} ; 0, 0 ; \frac{1}{2} ; \frac{1}{2}$. (fig. 40).

Dans la suite de notre travail, nous n'envisagerons que la maille pseudo-orthorhombique a_o, b_o, c_o, β .

TABLEAU XV

Stilbite

Maille monoclinique : $a_m = 13,64 \text{ \AA}$ $b_m = 18,24 \text{ \AA}$ $c_m = 11,27 \text{ \AA}$ $\beta_m = 128^\circ$
 Maille pseudo-orthorhombique : $a_o = 13,64 \text{ \AA}$ $b_o = 18,24 \text{ \AA}$ $c_o = 17,76 \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ 46'$

I	$d_{\text{obs}} \text{ \AA}$	$d_{\text{cal}} \text{ \AA}$	h k l monoclinique	h k l pseudo- orthorhombique
TF	9,110	9,120	020	020
F	8,882	8,880	001	002
f	6,798	6,819	$\bar{2}01$	200
f	6,363	6,362	021	022
Mf	5,433	5,443	$\bar{2}02$	$\bar{2}02$
f	5,375	5,374	200	202
Mf	5,292	5,308-5,292	$\bar{1}31$ -130	$\bar{1}31$ -131
tf	5,226	5,228	$\bar{1}12$	$\bar{1}13$
F	4,657	4,674	$\bar{2}22$	$\bar{2}22$
F	4,630	4,630	220	222
apv	4,548	4,560	040	040
Mf	4,441	4,440	002	004
AF	4,277	4,294	$\bar{3}12$	$\bar{3}11$
Mf	4,257	4,268	$\bar{3}11$	311
TTF	4,057	4,061-4,056	$\bar{1}32$ -041	$\bar{1}33$ -042
TTF	4,040	4,039	131	133
M	3,992	3,992	022	024
M	3,739	3,743	$\bar{2}03$	$\bar{2}04$
M	3,697	3,698	201	204
f	3,477	3,477-3,463	240- $\bar{2}23$	242- $\bar{2}24$
F	3,398	3,410-3,388	402- $\bar{1}13$	400- $\bar{1}15$
tf	3,373	3,367	112	115
TF	3,181	3,181-3,194	042- $\bar{4}22$	044-420
f	3,162	3,169	401	402
tf	3,105	3,116	$\bar{3}33$	$\bar{3}33$
ttf	3,083	3,086	330	333
MF	3,024	3,023-3,033-3,017	151- $\bar{1}52$ - $\bar{4}23$	153- $\bar{1}53$ - $\bar{4}22$
MF	2,996	2,999-2,985-2,993	$\bar{1}33$ -132- $\bar{4}21$	$\bar{1}35$ -135-422
f	2,962	2,960	003	006
f	2,869	2,876-2,872	061-241	062-244
f	2,816	2,815-2,813-2,806	023- $\bar{3}52$ - $\bar{3}51$	026- $\bar{3}51$ -351
M	2,771	2,777-2,784	$\bar{2}61$ -314	$\bar{2}60$ -315
f	2,713	2,722-2,702	404-202	404-206
apv	2,687	2,687	400	404
tf	2,605	2,608-2,602	$\bar{4}24$ - $\bar{4}41$	$\bar{4}24$ -442
f	2,558	2,556-2,573	350-353	353-353

Stilbite : projection sur le plan (010)

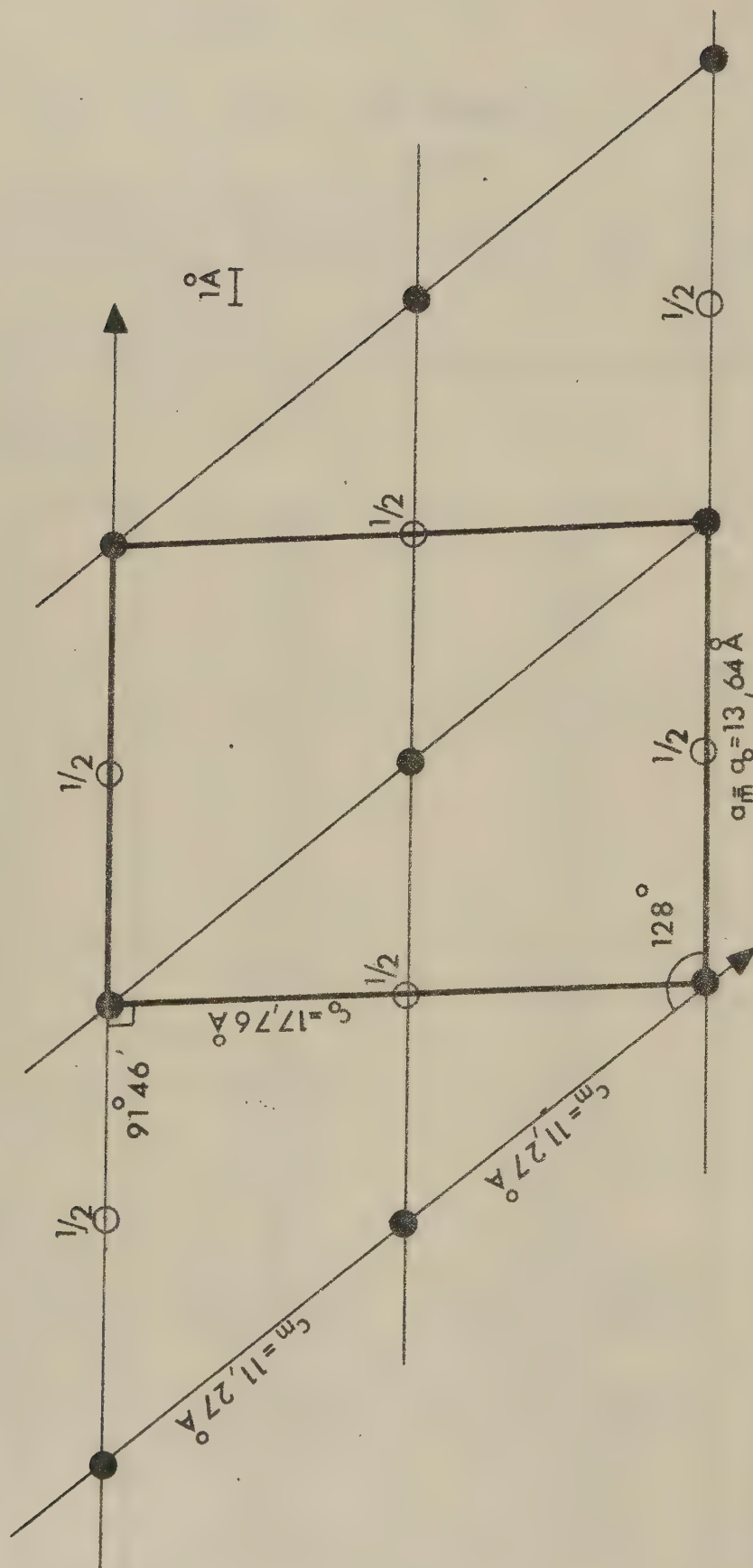


Figure 40

b - Passage stilbite-métastilbite.

La transformation stilbite-métastilbite, par départ de l'eau comprise entre les degrés d'hydratation $6,5 \text{ H}_2\text{O}$ - $5 \text{ H}_2\text{O}$ est réversible. Elle a été suivie en cellule chauffante par diffractométrie X sous pression de vapeur d'eau constante, par deux procédés : soit en continu en réalisant des montées et descentes linéaires de température, soit à l'équilibre en fixant la température.

En faisant varier la température entre 50°C et 300°C , nous avons suivi l'évolution des raies situées entre $8^\circ\theta$ - $11^\circ\theta$ et $13^\circ\theta$ - $15^\circ\theta$ à l'aide de diffractogramme-balayage en imprimant au compteur un mouvement de va-et-vient dans ces domaines angulaires. En opérant par paliers successifs de température dans l'intervalle $50 - 300^\circ\text{C}$, nous avons enregistré le diffractogramme entre $8^\circ\theta$ et $20^\circ\theta$. Deux séries d'expérience ont été réalisées sous des pressions de vapeur d'eau de 11 torrs et 21 torrs.

Le tableau XVI comprend les valeurs des espacements d_{hkl} et des indexations hkl relatifs aux plans réticulaires de phases de taux d'hydratation différent. L'analyse de ces résultats nous permet de constater les faits suivants :

1 - *Le départ de la molécule d'eau comprise entre les degrés d'hydratation $7,6 \text{ H}_2\text{O}$ et $6,5 \text{ H}_2\text{O}$ n'entraîne pas de modification importante du réseau cristallin.* Les paramètres absolus de la maille élémentaire diminuent légèrement (tableau XVII) tandis que l'angle β reste sensiblement le même. Les indexations hkl relatives aux plans réticulaires se conservent.

2 - *Par perte de la demi-molécule d'eau comprise entre les degrés d'hydratation $6,5 \text{ H}_2\text{O}$ et $6 \text{ H}_2\text{O}$, s'amorce, par contre une modification de la maille cristalline.* Il y a encore contraction du réseau, mais celui-ci subit un léger réarrangement : *il y a mise en place d'un réseau orthorhombique vrai puisque l'angle β devient égal à 90° .* Ainsi pour la phase de degré

TABLEAU XVI

7,6 H₂O6,5 H₂O6 H₂O4,5 H₂O3 H₂O

	d _{obs}	h k l	d _{obs}	ΔI*	ΔI	d _{obs}	h k l	ΔI	d _{obs}	h k l	d _{obs}	h k l
F	4,06	$\bar{1}33-042$	4,05	0	0	3,98	042-133	$\nearrow$	3,98	114	3,97	114
	4,04	133	4,01	0	0	3,91	042-133	$\nearrow$	3,91	042-133	3,90	042-133
	3,70	204	3,70	$\nearrow$				$\nearrow$				
	3,47	242	3,46	0	0			$\nearrow$				
	3,40	400-115	3,39	$\nearrow$	$\nearrow$	3,45	242-150	$\nearrow$	3,40	150	3,37	150
	3,37	115		$\nearrow$	$\nearrow$	3,39	151	$\nearrow$	3,34	151-224	3,34	242-134
	3,18	044		$\nearrow$		3,34	400-115	$\nearrow$	3,17	152	3,15	152
	3,16	402	3,16	$\nearrow$	$\nearrow$	3,14	044-420	0				
								$\nearrow$				
	3,02	$\bar{1}53-153$	3,00	0	0	2,98	153	$\nearrow$	3,08	044-402		
								$\nearrow$		{ 420-243	2,97	333
	2,81	026-351						$\nearrow$	2,99	333	2,91	333
	2,77	260-315-315	2,74	$\nearrow$	0	2,73	315-260	$\nearrow$	2,92	153		153
								$\nearrow$	2,73	026	2,70	026-351
								$\nearrow$	2,69	260		
(R)	13,64		13,60			13,38			13,15		13,05	
(R)	18,24		18,10			17,95			17,58		17,52	
(R)	17,76		17,65			17,50			17,20		17,08	
	90°46'		90°30'			90°			90°		90°	
(R ³)	4418		4344			4203			3976		3904	

ΔI* : Variation d'intensités des raies de diffraction.

TABLEAU XVII

Stilbite 6,5 H₂O

$$a_0 = 13,60 \text{ \AA} \quad b_0 = 18,10 \text{ \AA} \quad c_0 = 17,65 \text{ \AA} \quad \beta = 90^\circ 30'$$

d _{obs} Å	4,64	4,05	4,01	3,70	3,46	3,39	3,16	3,00	2,74	2,69	2,54
d _{cal} Å	4,64	4,03	4,02	3,69	3,46	3,40 3,36	3,16	3,01 3,00	2,74 2,76	2,69	2,54
h k l	$\bar{2}22$	$\bar{1}33$ 042	133	204	242	400 $\bar{1}15$	402 044	$\bar{1}53$ 153	315 260 $\bar{3}15$	206	353

TABLEAU XVIII

Stilbite 6 H₂O

$$a_1 = 13,38 \text{ \AA} \quad b_1 = 17,95 \text{ \AA} \quad c_1 = 17,50 \text{ \AA}$$

d _{obs} Å	3,98	3,45	3,39	3,34	3,14	2,98	2,73
d _{cal} Å	3,99	3,43 3,47	3,40	3,33 3,34	3,13	2,98	2,73 2,72
h k l	042 133	242 150	151	115 400	044 420	153	260 315

d'hydratation $6 \text{ H}_2\text{O}$, il nous a été possible, à partir des distances interréticulaires d_{hkl} observées de calculer les paramètres de la maille élémentaire orthorhombique, que nous avons précédemment désignés par a_1 , b_1 , c_1 . Cette indexation a été faite en conservant pour chaque distance interréticulaire observée les valeurs hkl de la raie de diffraction correspondante du réseau initial (tableau XVIII).

Rappelons que cette modification structurale s'accompagne de trois effets endothermiques, décelables en A. T. D. dont le plus important semble se situer au moment de la mise en place du réseau orthorhombique a_1 , b_1 , c_1 . (fig. 23).

3 - Ensuite, la molécule d'eau comprise entre les taux d'hydratation $6 \text{ H}_2\text{O}$ et $5 \text{ H}_2\text{O}$ par son départ brutal provoque un tassement du réseau, tout en conservant la symétrie orthorhombique.

Ceci se traduit sur le diffractogramme par un déplacement important vers les grands angles de certains pics de diffraction, qui semblent alors prendre naissance au pied des raies du réseau initial. Ils en conservent toutefois l'indexation. Par exemple ceci se produit pour les plans : (fig. 42).

133 - 150 - 044 - 153 - 260.

Par contre, quelques raies du réseau a_1 , b_1 , c_1 , demeurent en position, mais correspondent alors à une nouvelle indexation. Ainsi les plans 042 - 133, situés initialement à $3,98 \text{ \AA}$ donnent pour la phase en $4,5 \text{ H}_2\text{O}$ un pic de diffraction à $3,91 \text{ \AA}$, et à $3,98 \text{ \AA}$ se trouve à présent le plan 114. Le même phénomène se retrouve par exemple, pour les plans 151, 153 et 260 de la phase en $4,5 \text{ H}_2\text{O}$.

Cette nouvelle phase, que nous avons précédemment nommée métastilbite a , b , c apparaît dès le degré d'hydratation $5 \text{ H}_2\text{O}$. Nous avons pu calculer ces paramètres pour la phase en $4,5 \text{ H}_2\text{O}$, à partir des valeurs des distances interréticulaires observées (tableau XIX).

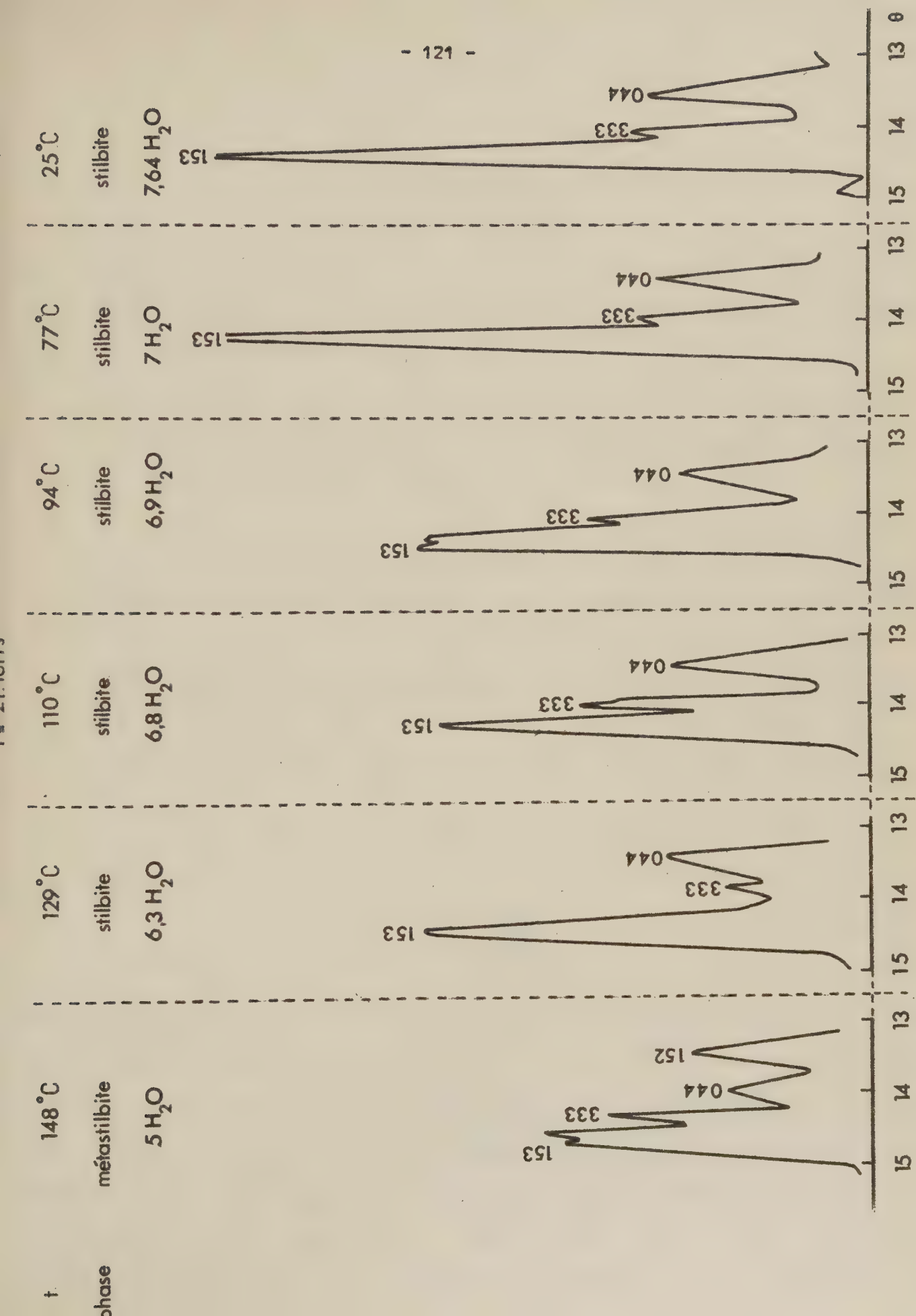


Figure 42

TABLEAU XIX

Stilbite 4,5 H₂O

$$a = 13,15 \text{ \AA}$$

$$b = 17,58 \text{ \AA}$$

$$c = 17,20 \text{ \AA}$$

$d_{\text{obs}} \text{ \AA}$	3,98	3,91	3,80	3,40	3,34	3,17
$d_{\text{cal}} \text{ \AA}$	3,98	3,91	3,81	3,40	3,33	3,16
h k l	114	042 133	312	150	151 224	152

$d_{\text{obs}} \text{ \AA}$	3,08	2,99	2,92	2,73	2,69	2,58	2,48
$d_{\text{cal}} \text{ \AA}$	3,08 3,07	2,99	2,92	2,73	2,68	2,57	2,47
h k l	243 420 044 402	333	153	026	260	511	353

TABLEAU XX

Stilbite 3 H₂O

$$a = 13,05 \text{ \AA}$$

$$b = 17,52 \text{ \AA}$$

$$c = 17,08 \text{ \AA}$$

$d_{\text{obs}} \text{ \AA}$	3,97	3,90	3,78	3,37	3,34	3,15	2,97	2,91	2,70	2,57
$d_{\text{cal}} \text{ \AA}$	3,95	3,90 3,89	3,78	(3,36) 3,38	3,35 3,33	3,15	(2,98) 2,97	2,91	2,71 2,69	2,55
h k l	114	042 133	312	(143) 150	242 134	152	(215) 333	153	026 351	511

c - Déshydratation et réhydratation de la métastilbite.

La déshydratation de la métastilbite provoque une diminution continue des intensités des raies du diffractogramme jusqu'à leur disparition à partir de la phase en 1 H₂O. Les valeurs des paramètres de la phase en 3 H₂O ont pu être calculées (tableau XX).

Si cette perte d'eau n'est pas poussée au-delà de la phase en 3 H₂O, *la réhydratation conduit de façon réversible au produit initial*, la stilbite pseudo-orthorhombique.

Par contre, si la métastilbite est déshydratée au-delà de 2 H₂O, *le retour à la stilbite n'est plus possible*, même partiellement. Un produit de taux d'hydratation compris entre 2 et 1 H₂O donne une phase à environ 5,5 H₂O, stable à 25°C, de structure orthorhombique, dont les distances interréticulaires, les indexations hkl et les paramètres absolus ont pu être déterminés à partir d'un cliché obtenu à l'aide d'un double monochromateur (tableau XXI) (fig. 43).

Les valeurs des paramètres absolus et du volume de la maille élémentaire sont alors :

$$a = 13,38 \text{ \AA} \quad b = 17,58 \text{ \AA} \quad c = 17,36 \text{ \AA} \quad V = 4083 \text{ \AA}^3$$

Remarque :

Pour indexer les phases en 4,5 H₂O et 3 H₂O, nous n'avons gardé que les plans satisfaisant à la condition $h + k = 2n$ (une des trois conditions de groupe d'espace du réseau de la stilbite de départ). Ce choix est arbitraire puisque nous ne connaissons pas la structure de ces composés. Toutefois, dans le cas de la métastilbite en 3 H₂O, nous avons noté, entre parenthèses, quelques plans ne répondant pas à cette condition, car ces plans apparaissent dans la métastilbite réhydratée en 5,5 H₂O stable à 25°C, phase pour laquelle il semble n'y avoir aucune condition sur les hkl.

TABLEAU XXI

Métastilbite réhydratée à 5,5 H₂O, stable à 25°C.

a = 13,38 Å b = 17,58 Å c = 17,36 Å V = 4083 Å³

I	d _{obs} Å	d _{cal} Å	h k l
tf	9,06	9,07	111
F	8,79	8,79	020*
ttf	8,67	8,68	002
AF	6,70	6,69	200
tf	5,61	5,61	122
ttf	5,48	5,50	013
apv	5,27	5,29	202
M	5,09	5,09-5,08	221-113
TF	4,56	4,57-4,55	132-123
TF	4,54	4,54	222
f	4,25	4,26	041
TF	4,20	4,19	311
ttf	4,13	4,13-4,12	104-033
tf	4,05	4,06-4,02	141-114
F	3,93	3,94-3,93-3,92	133-232-223-042
ttf	3,89	3,89-3,88-3,87	024-321-312
M	3,76	3,76	142
M	3,63	3,64	204
tf	3,53	3,53	303
f	3,39	3,40-3,39-3,38	150-143-242
F	3,36	3,36	224-105
apv	3,29	3,30	115
ttf	3,26	3,26	052
F	3,13	3,13-3,12-3,14	420-340-402-152
tf	3,07	3,07	412
f	2,95	2,94	422

* Les indices en italique correspondent aux plans qui demeurent dans la structure de la métastilbite

d - Conclusion.

Entre les taux d'hydratation $7,6 \text{ H}_2\text{O}$ et $3 \text{ H}_2\text{O}$, il nous a été possible de calculer les paramètres absolus de plusieurs phases et nous avons constaté que la déshydratation de la stilbite provoque une contraction de la maille du réseau cristallin suivant les trois directions a, b, c. L'évolution des paramètres absolus, ainsi que celle du volume de la maille élémentaire, en fonction du taux d'hydratation (fig. 44) accusent un changement de pente plus important, entre les degrés d'hydratation $6,5 \text{ H}_2\text{O}$ et $5 \text{ H}_2\text{O}$, c'est-à-dire au niveau de la transformation stilbite-métastilbite.

Ainsi la transformation stilbite-métastilbite ne se fait pas par l'apparition d'une nouvelle structure, *mais par une évolution continue du réseau initial de la stilbite. Si par déshydratation le degré $3 \text{ H}_2\text{O}$ n'est pas atteint, elle a, en outre l'importante propriété d'être réversible.* Elle n'a pas lieu suivant une courbe d'équilibre unique (P,T) mais dans un domaine délimité par les courbes $(P,T)_{6,5 \text{ H}_2\text{O}}$ et $(P,T)_{5 \text{ H}_2\text{O}}$. Sur les diagrammes que nous venons de définir (fig. 44) ont été portés les paramètres absolus de la métastilbite réhydratée à $5,5 \text{ H}_2\text{O}$, stable à la température ordinaire. D'une part, nous constatons que ces valeurs se placent approximativement sur ces courbes, d'autre part, le volume de la maille élémentaire de cette phase en $5,5 \text{ H}_2\text{O}$ est différent de celui de la stilbite initiale. Il est analogue à celui de la phase en $5,5 \text{ H}_2\text{O}$, obtenue par déshydratation de la stilbite, stade à partir duquel apparaît la métastilbite.

Remarquons enfin, qu'au cours de la déshydratation, la variation des trois paramètres a, b, c, est du même ordre de grandeur.

B - TYPE DES TRANSFORMATIONS HEULANDITE - METAHEULANDITE, STILBITE - METASTILBITE

La heulandite et la stilbite font partie du même groupe V des zéolites. Comme nous venons de le constater, lors du phénomène déshydratation - réhydratation leur comportement est différent. Il nous a paru intéressant de

Stilbite : évolution des paramètres de la maille

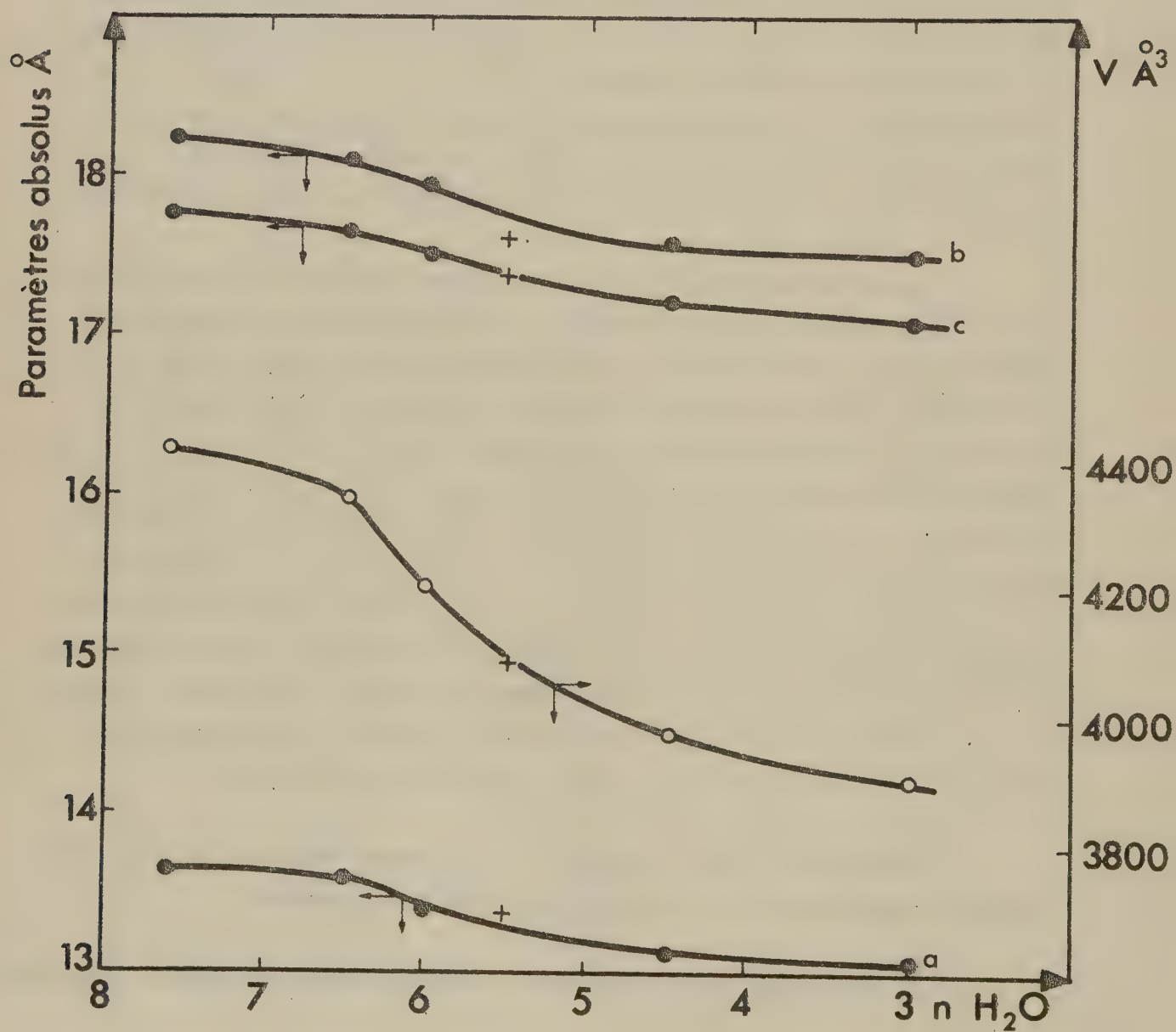


Figure 4 4

mettre en parallèle leurs analogies et leurs différences.

I - COMPARAISON DES SYSTEMES HEULANDITE - EAU ET STILBITE - EAU.

<u>Heulandite</u>	<u>Stilbite</u>
phase initiale pseudo-orthorhombique en 6,51 H ₂ O (1)	phase initiale pseudo-orthorhombique en 7,64 H ₂ O (1)
<u>déshydratation</u> <u>entre 6,51 H₂O et 3,2 H₂O</u>	<u>déshydratation</u> <u>entre 7,64 H₂O et 3 H₂O</u>
- aucune modification du réseau cristallin. - aucun pic thermique en A.T.D., mais une légère déviation par rapport à la ligne de base.	- entre 7,64 H₂O et 6,5 H₂O, légère contraction du réseau qui reste cependant pseudo-orthorhombique, accompagnée de deux faibles effets endothermiques en A.T.D. - entre 6,3 H₂O et 6 H₂O mise en place du réseau orthorhombique a₁, b₁, c₁, qui donne lieu à un pic endothermique d'A.T.D. important. - par le départ de la molécule d'eau comprise entre 6 H₂O et 5 H₂O tassement brutal de la maille avec mise en place du réseau orthorhombique a, b, c, de la métastilbite.

Caractère essentiel : phénomènes réversibles

(2)

(2)

déshydratation
entre 3,2 H₂O et 2 H₂O

- mise en place du réseau orthorhombique de la métaheulandite α .
- faible effet endothermique en A.T.D.

déshydratation
entre 3 H₂O et 2 H₂O

- contraction de la maille a, b, c, de la métastilbite.
- aucun pic thermique d'A.T.D., mais une légère déviation par rapport à la ligne de base.

Caractère essentiel : phénomènes irréversibles

(3)

Déshydratation entre 2 H₂O et l'anhydre

A partir de la phase en 1,5 H₂O, début de désorganisation du réseau se traduisant par une amorphisation progressive aux rayons X. Pour la phase en 1 H₂O, aucun pic de diffraction n'est plus observé.

Caractère essentiel : destruction progressive et irréversible de l'édifice cristallin

(4)

(4)

Passage heulandite-métaheulandite α

Il se fait par perte de 4,5 H₂O avec une contraction de volume de 12,2 % répartie comme suit sur les trois axes :

a	b	c
1,5 %	7,0 %	3,8 %

Passage stilbite-métastilbite 3 H₂O

Il se fait par perte de 4,6 H₂O avec une contraction de volume de 12,3 % répartie comme suit sur les trois axes :

a	b	c
4,4 %	4,0 %	3,9 %

Caractère essentiel

Diminution importante de b par rapport aux deux autres paramètres

Diminution équivalente des trois paramètres a, b, et c.

(5)

Transformation

métaheulandite α métaheulandite β

- On constate un gain de 3,5 H₂O accompagné d'une importante dilatation de la maille qui demeure cependant orthorhombique. L'augmentation de 13,6 % du volume est ainsi répartie :

a	b	c
4,6 %	5,9 %	3,2 %

- Le volume de la maille de la métaheulandite β est supérieur de seulement 1,4 % à celui de la heulandite, phase initiale. Cette différence est ainsi répartie sur les trois paramètres :

a	b	c
+ 3,7 %	- 1,1 %	- 0,6 %

(5)

Réhydratation

de la métastilbite en 2 H₂O

- On constate un gain de 3,5 H₂O accompagné d'une faible dilatation du réseau toujours orthorhombique. L'augmentation de 4,5 % du volume est répartie de la manière suivante :

a	b	c
2,5 %	0,3 %	1,6 %

- Le volume de la maille de la métastilbite réhydratée en 5,5 H₂O est inférieur d'environ 7,9 % à celui de la stilbite, phase de départ. Cette diminution est ainsi distribuée sur les trois axes :

a	b	c
1,9 %	3,7 %	2,3 %

Caractère essentiel

Par réhydratation de la métaheulandite α , le cristal retrouve une forme proche de celle de la heulandite, tant au point de vue de la maille qu'au point de vue du degré d'hydratation.

Par réhydratation de la métastilbite en 2 H₂O le cristal ne retrouve pas sa forme primitive. En particulier le paramètre b reste inchangé. La quantité d'eau demeure toujours très inférieure à celle de la stilbite.

De toutes ces observations, il ressort que malgré quelques analogies, les mécanismes de déshydratation et de réhydratation de la heulandite et de la stilbite diffèrent.

Ainsi, dans la heulandite l'eau contenue entre les feuillets (010) (2) (4) s'élimine en provoquant un tassement suivant l'axe b. Par réhydratation, elle peut ensuite se replacer suivant cette même direction $[010]$: en effet, dans la métaheulandite β le paramètre b retrouve une valeur proche de celle de la heulandite.

Par contre, dans la stilbite, bien que la position des molécules d'eau ne soit pas encore localisée, il semble que l'eau s'élimine de la même façon selon les trois directions, et que lors de la réhydratation de la phase $2 \text{ H}_2\text{O}$ l'eau ne retrouve plus sa place primitive selon les feuillets (010), correspondant au plan de clivage (2), car la contraction selon b demeure dans la métastilbite réhydratée.

La transformation métaheulandite-heulandite n'a jamais été observée. Au contraire, il existe un domaine d'hydratation où la transformation métastilbite-stilbite est possible.

Enfin, si par réhydratation la métaheulandite reprend une forme proche de celle de la heulandite, la métastilbite reste toujours différente de la stilbite de départ.

II - TYPE DES TRANSFORMATIONS.

Malgré des mécanismes de déshydratation certainement différents, il est permis de penser que les transformations de la heulandite et de la stilbite sont topotactiques (51).

En effet, ce sont des réactions en phase solide dans lesquelles une concordance certaine se retrouve entre les phases initiales (pseudo-orthorhombiques) et finales (orthorhombiques).

L'observation des diagrammes de poudre, effectués à différents stades de la déshydratation, fait apparaître que les remaniements de la structure initiale sont faibles et progressifs ; les déplacements des pics de diffraction sont peu importants ; certaines intensités diminuent progressivement, pendant que d'autres raies apparaissent.

Rappelons que dans le cas de la transformation heulandite-métaheulandite, on observe toujours un mélange des deux phases extrêmes en proportion variable, tandis que dans le cas du passage stilbite-métastilbite, à chaque degré d'hydratation correspond une seule phase de maille cristalline bien déterminée. Il y a donc dans ce cas évolution continue de la structure initiale.

En outre, la comparaison des diagrammes stilbite-métastilbite, et heulandite-métaheulandite montre que les plans réticulaires les plus intenses de la stilbite et de la heulandite se conservent dans les réseaux finaux (tableaux XXII et XIV ; XV et XXI).

Toutes ces observations expriment la permanence de certains traits structuraux essentiels : la charpente des édifices cristallins se conserve probablement lors des transformations. Toutefois, puisque les structures de la métaheulandite et de la métastilbite ne sont pas connues et qu'ainsi le mécanisme précis des changements de réseau n'a pu être déterminé, il est sans doute préférable de classer ces transformations dans le type des "réactions orientées" qui représentent effectivement d'après J.D.H. DONNAY et J.D. BERNAL et coll. (52) des réactions dont le mécanisme n'a pas encore été mis en évidence.

CHAPITRE VII

DETERMINATION DES DEGRES DE LIBERTE DES MOLECULES D'EAU DANS LE SQUELETTE ZEOLITIQUE

A - ENTHALPIES ET ENTROPIES DE DESORPTION.

1 - Théorie.

Désignons par $H_2O_{(z)}$ l'eau adsorbée dans le squelette zéolitique et considérons le système : $H_2O_{(z)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)}$, en équilibre à la température T. Appelons a l'activité de l'eau adsorbée et P la pression d'équilibre. A l'équilibre, l'égalité des potentiels chimiques donne :

$$\mu_{T(g)}^P = \mu_{T(z)}^a \quad (1)$$

$$\text{avec } \begin{cases} \mu_{T(g)}^P = \mu_{T(g)}^0 + RT \log P \\ \mu_{T(z)}^a = \mu_{T(z)}^0 + RT \log a \end{cases} \quad (2) \quad (3)$$

Les constantes $\mu_{T(g)}^0$ et $\mu_{T(z)}^0$ sont définies de la manière suivante :

$$\text{Quand } P = 1 \text{ atm} \quad \mu_{T(g)}^P = \mu_{T(g)}^{P=1} = \mu_{T(g)}^0$$

$$\text{Quand } a = 1 \quad \mu_{T(z)}^a = \mu_{T(z)}^{a=1} = \mu_{T(z)}^0$$

La combinaison des relations (1) (2) et (3) conduit aux expressions :

$$\text{Log } \frac{P}{a} = \frac{\mu_{T(z)}^0 - \mu_{T(g)}^0}{RT} = \text{Log } K_P = f(T) \quad (4)$$

$$\text{Log } P = \frac{\mu_{T(z)}^a - \mu_{T(g)}^0}{RT} = f(T, a) \quad (5)$$

En exprimant le potentiel chimique en fonction de l'enthalpie et de l'entropie, l'expression (5) devient :

$$\text{Log } P = - \frac{\bar{H}_{T(g)}^0 - \bar{H}_{T(z)}^a}{RT} + \frac{\bar{S}_{T(g)}^0 - \bar{S}_{T(z)}^a}{R} \quad (6)$$

$\bar{H}_{(g)}^0$ et $\bar{S}_{(g)}^0$ désignent respectivement l'enthalpie et l'entropie molaires de la vapeur d'eau sous la pression normale de une atmosphère, à la température T, et, $\bar{H}_{(z)}^a$ et $\bar{S}_{(z)}^a$, l'enthalpie et l'entropie molaires partielles de l'eau adsorbée dans la zéolite, d'activité a, à la température T.

Dans un petit intervalle de température, il est possible d'admettre que l'enthalpie et l'entropie sont indépendantes de la température. Il en résulte que les quantités $\bar{H}_{T(g)}^0 - \bar{H}_{T(z)}^a$ et $\bar{S}_{T(g)}^0 - \bar{S}_{T(z)}^a$ sont fonctions seulement de l'activité.

Si nous prenons pour mesurer l'activité, soit une fonction du degré d'hydratation n, soit une fonction du taux de remplissage θ , nous aurons l'une ou l'autre relation :

$$\text{Log } P = - \frac{\bar{H}_{T(g)}^0 - \bar{H}_{T(z)}^n}{RT} + \frac{\bar{S}_{T(g)}^0 - \bar{S}_{T(z)}^n}{R} \quad (7)$$

$$\text{Log } P = - \frac{\bar{H}_{T(g)}^0 - \bar{H}_{T(z)}^\theta}{RT} + \frac{\bar{S}_{T(g)}^0 - \bar{S}_{T(z)}^\theta}{R} \quad (8)$$

Ainsi pour chaque composition du système, fixée par n ou θ , les droites $\text{Log } P = f(\frac{1}{T})$ conduisent à la détermination d'une enthalpie et d'une entropie isostères, ou à taux de remplissage constant.

Désignons respectivement par ΔH_n , ΔH_θ et ΔS_n , ΔS_θ les quantités $\hat{H}_{T(g)}^o - \bar{H}_{T(z)}^n$, $\hat{H}_{T(g)}^o - \bar{H}_{T(z)}^\theta$, $\hat{S}_{T(g)}^o - \bar{S}_{T(z)}^n$ et $\hat{S}_{T(g)}^o - \bar{S}_{T(z)}^\theta$, à 298°K, température comprise dans le domaine étudié.

Nous les appellerons respectivement enthalpie molaire différentielle isostère ou à taux de remplissage constant, entropie molaire différentielle isostère ou à taux de remplissage constant.

2 - Résultats expérimentaux.

a- Heulandite et zéolite 4A.

Les valeurs numériques des enthalpies et des entropies molaires différentielles de désorption isostères ou à taux de remplissage constant, pour la heulandite et la zéolite 4A, sont consignées dans les tableaux XXII et XXIII.

b - Stilbite et métilbite.

Comme nous l'avons vu précédemment, le calcul du taux de remplissage θ nécessite la connaissance du nombre maximum n_m de molécules d'eau adsorbées à la saturation, au moins à une température. Or, si dans les intervalles de température et de pression étudiés, cette valeur a pu être atteinte directement par l'expérience dans le cas de la stilbite, elle n'a pu l'être dans le cas de la métilbite. Il est toutefois possible d'évaluer cette valeur à partir du volume effectif W_o des micropores déterminé à partir de l'ordonnée à l'origine de la transformée de DUBININ, c'est-à-dire d'après la relation : $W_o = n_m v_T = 117 \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$. Il est à remarquer que ce volume n'a pas de réalité physique. En effet, considérons

TABLEAU XXII

Heulandite

n mole	ΔH_n K.cal.mole ⁻¹	ΔS_n u.e.		θ	ΔH_θ K.cal.mole ⁻¹	ΔS_θ u.e.
6,6	11,0	30,4		1,0	10,5	
5,9	14,2	34,4		0,9	12,0	28,0
5,3	14,7	36,4		0,8	12,3	24,5
4,2	19,7	39,4		0,7	13,0	22,6
4,0	20,0			0,6	14,3	21,5
3,7	21,4	40,4		0,5	15,0	
3,5	23,9	41,4				
3,2	29,0	47,4				

TABLEAU XXIII

Zéolite 4A

n mole	ΔH_n K.cal.mole ⁻¹	ΔS_n u.e.		θ	ΔH_θ K.cal.mole ⁻¹	ΔS_θ u.e.
24,0	11,8			1,0	10,5	
21,0	12,5	28,7		0,9	10,5	
18,0	13,1			0,8	10,5	26,6
15,0	13,8	35,5		0,7		23,2
12,0	14,7	37,8		0,6	11,5	21,6
		40,6		0,5	14,5	
9,6				0,4	17,5	

la transformée de DUBININ schématisée par la figure 45. Par réhydratation de la métastilbite, stable dans le domaine correspondant à la portion de droite RD, tout se passe comme si pour $\frac{P_0}{P} = 1$, le point E, dont l'ordonnée correspond au volume $W_0 = 117 \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$, devait être atteint. En réalité, un changement de structure intervient en D, ayant pour conséquence de modifier la capacité d'adsorption à la saturation. La courbe de réhydratation suit alors le trajet DNM.

L'intervalle de température étudié étant relativement étroit, il apparaît que le domaine d'existence de la stilbite se situe pour des valeurs du taux de remplissage θ supérieur à 0,82 (taux calculé en prenant pour n_m à 20°C, la valeur expérimentale 8,08) et que le domaine d'existence de la métastilbite se situe pour des valeurs du taux de remplissage θ inférieur à 0,82 (taux calculé en prenant pour valeur de n_m la relation $n = \frac{117}{V_T}$). Pour qu'il n'y ait pas de confusion entre les deux façons de calculer θ nous nommerons par θ_s le taux de remplissage de la stilbite, et par θ_m le taux de remplissage de la métastilbite.

Les valeurs numériques des enthalpies et des entropies différentielles molaires de désorption isostères ou à taux de remplissage constant sont rassemblées dans le tableau XXIV.

c - Transformation irréversible heulandite - métaheulandite.

Les courbes isostructurales - isostères de réhydratation, dont nous avons parlé au chapitre IV, nous ont permis de déterminer quelques enthalpies différentielles isostères de désorption, dans le domaine d'existence de l'eau de structure de la heulandite (fig. 46). Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau XXV.

3 - Conclusion.

L'analyse de ces tableaux de valeurs suggère plusieurs remarques :

Figure 45

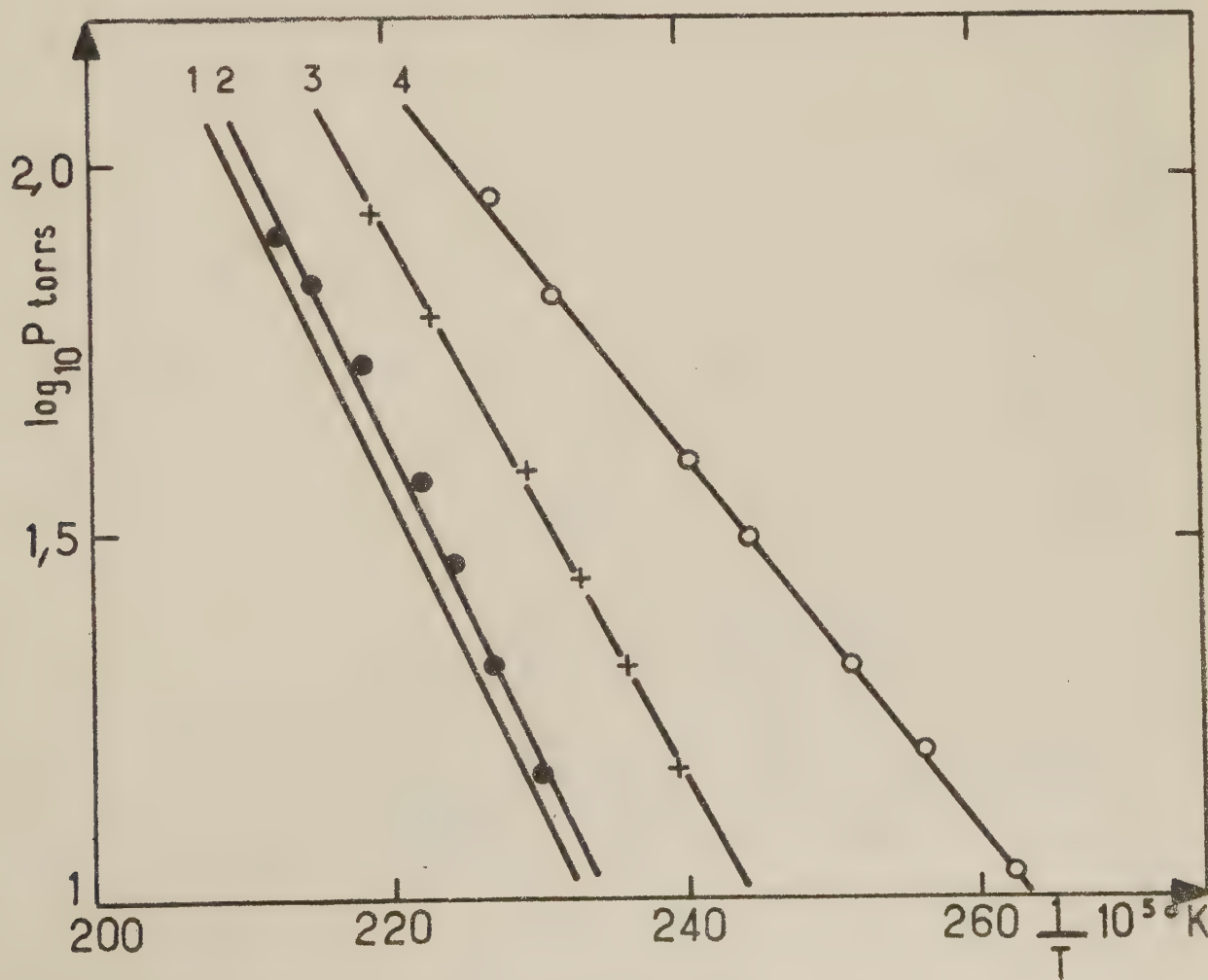
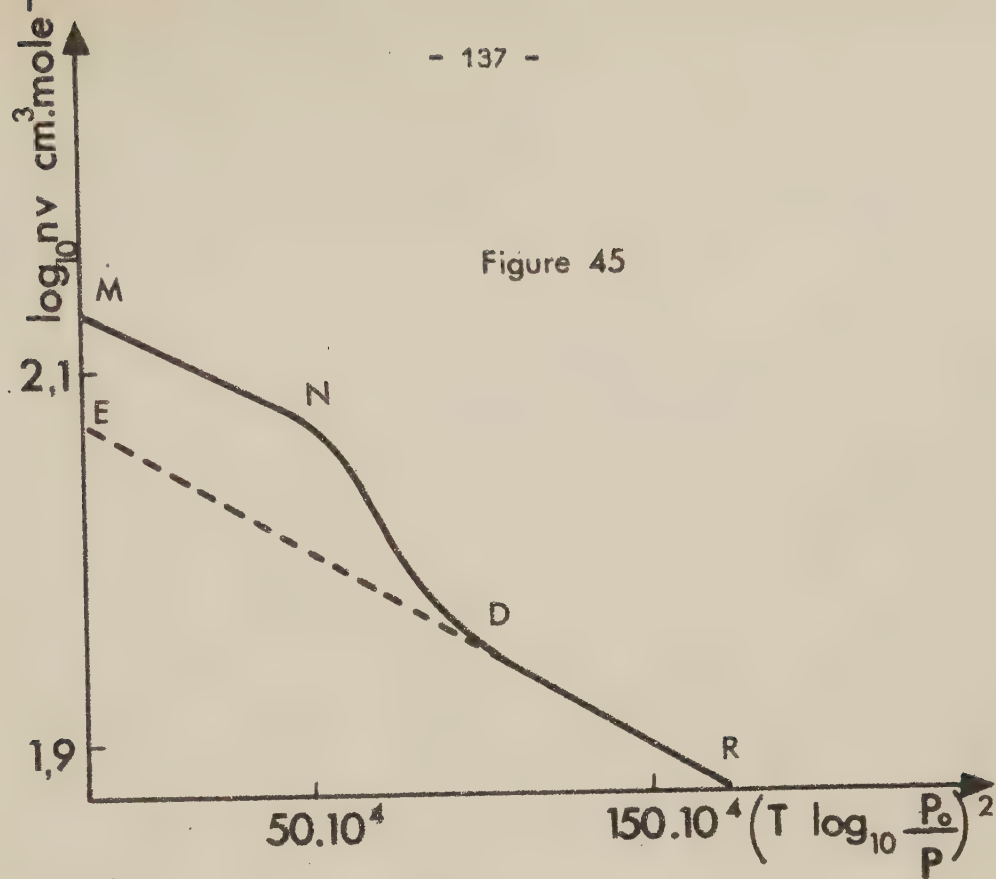


Figure 46

TABLEAU XXIV

Stilbite - métastilbite

n mole	ΔH_n K.cal.mole ⁻¹	ΔS_n u.e.	θ	ΔH_θ K.cal.mole ⁻¹	ΔS_θ u.e.	
6,5	14,7	30,7	0,91	10,0	28,7	Stilbite
6,3	16,0	33,3	0,88	9,6	20,1	
6,0	16,5	33,8	0,85	10,5	20,3	
5,0	15,9	30,9				
			0,75	14,7	26,4	métastilbite
			0,725	15,2	26,9	
			0,65	14,5	23,7	
			0,60	15,7	25,9	
			0,55	16,9	26,5	
			0,50	18,0	26,0	

TABLEAU XXV

Degré d'hydra- tation de la phase initiale	$\Delta H_n = 4$ K.cal.mole ⁻¹
2,8	20
2,2	17
2	12

a - Les valeurs des enthalpies molaires différentielles d'adsorption à taux de remplissage constant sont de l'ordre de grandeur des enthalpies molaires de l'eau physisorbée.

b - Comparant les valeurs des entropies molaires différentielles isostères et à taux de remplissage constant, nous constatons que l'entropie molaire différentielle de désorption isostère est supérieure à l'entropie molaire de vaporisation de l'eau, tandis que l'entropie molaire différentielle de désorption à taux de remplissage constant est inférieure à l'entropie molaire de vaporisation de l'eau.

Ceci peut s'expliquer de la manière suivante : pour chaque point d'une isostère le degré d'hydratation n est constant, mais par suite de la variation du degré maximal d'hydratation n_m en fonction de la température, le rapport $\theta = \frac{n}{n_m}$ varie de façon continue tout au long de cette même isostère. En un point correspond à $\theta = 1$, l'isostère coupe la droite de vaporisation de l'eau (fig. 47) qui n'est autre que la courbe à taux de remplissage limite $\theta = 1$.

c - Dans le cas de la zéolite 4A, les valeurs des enthalpies molaires différentielles isostères sont peu différentes des enthalpies molaires différentielles à taux de remplissage constant; ainsi dans un petit domaine, il est possible de confondre ces deux valeurs. Dans le cas de la heulandite, les valeurs des enthalpies molaires différentielles isostères sont très différentes des enthalpies molaires différentielles à taux de remplissage constant ; il n'est plus possible alors de confondre ces deux valeurs, et en conséquence isostère et courbe à taux de remplissage constant.

d - Les valeurs élevées des enthalpies molaires différentielles isostères ΔH_n de la heulandite et non de la zéolite 4A, doivent résulter de la différence des forces d'attraction des molécules d'eau à l'intérieur du réseau, forces créées par les ions M^+ , M^{++} ... et par la forme même des canaux (capillarité, étranglement des cavités). Cet effet, appelé "effet des tamis moléculaires" doit être beaucoup plus important dans le

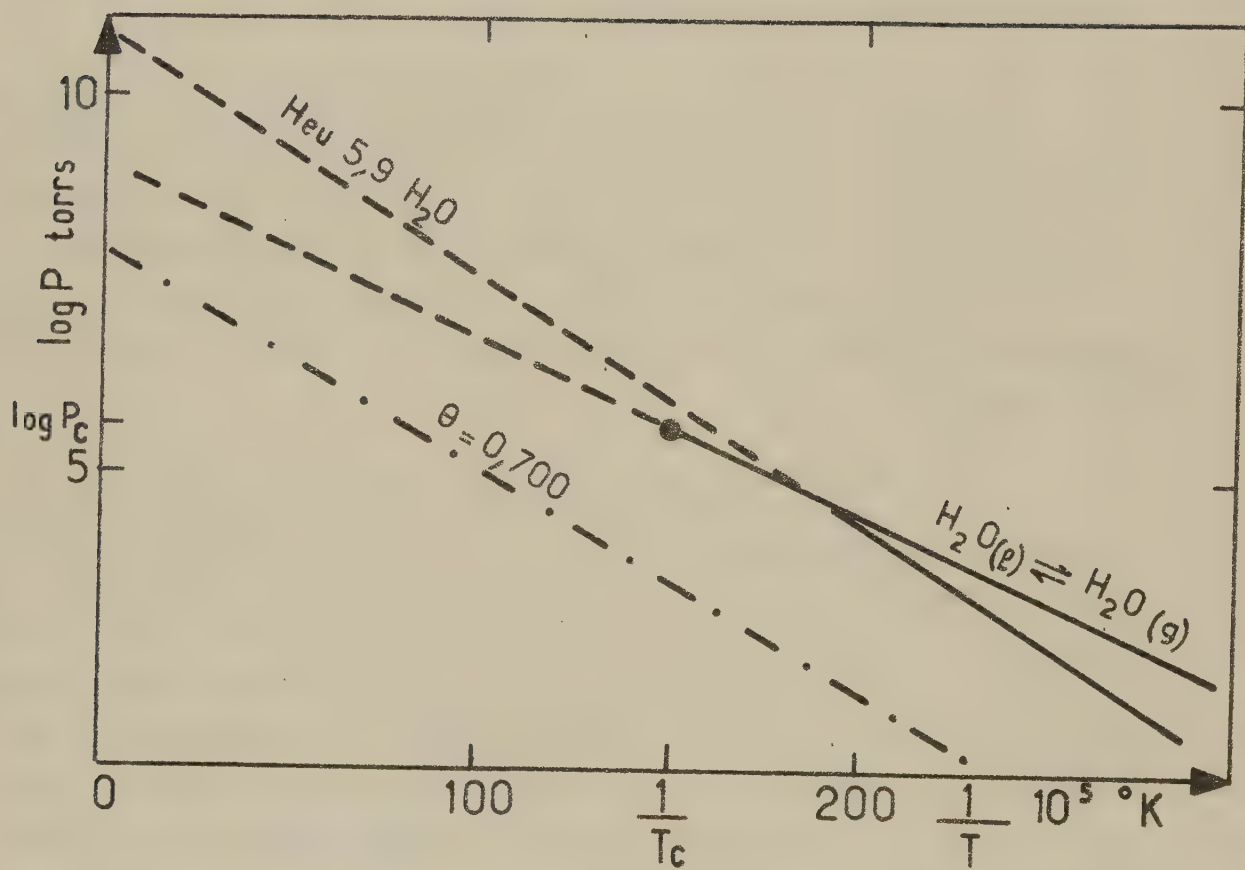


Figure 47

cas de la heulandite que dans le cas de la zéolite 4A.

e - Dans le cas particulier de la métastilbite, l'entropie est indépendante du taux de remplissage. La valeur moyenne de l'enthalpie molaire différentielle à taux de remplissage constant dans ce même domaine, soit $16 \text{ Kcal.mole}^{-1}$ est identique à la valeur de l'énergie d'activation de diffusion des molécules d'eau déterminées par S.P. GADULA et coll. (23). Il en résulte que l'énergie d'activation d'adsorption est nulle et ceci quel que soit le degré d'hydratation compris entre $6,5 - 5 \text{ H}_2\text{O}$, c'est-à-dire que la vitesse d'adsorption est indépendante de la température. Expérimentalement, nous avons toujours constaté une adsorption quasi-instantanée quelle que soit la température.

f - Enfin, plus la phase initiale de la heulandite est déshydratée, c'est-à-dire plus sa structure est détruite, plus la valeur de l'enthalpie molaire différentielle du produit réhydraté est faible, c'est-à-dire plus les liaisons eau - réseau cristallin de l'eau adsorbée sont faibles. Ceci est à rapprocher du fait que le passage de la métaheulandite α à la métaheulandite β se fait par dilatation progressive et continue de la maille de la métaheulandite α . La réadsorption de l'eau ne se fait pas dans une charpente cristalline rigide.

A partir de ces résultats et en appliquant les différentes théories, basées sur la thermodynamique statistique, nous nous proposons de déterminer les degrés de liberté des molécules d'eau au sein du squelette zéolitique.

B - DEGRES DE LIBERTE DES MOLECULES D'EAU DANS LE DOMAINE DE L'EAU ZEOLITIQUE.

I - BREF RAPPEL DES THEORIES SUR L'ADSORPTION.

L'adsorption de l'eau par le squelette zéolitique peut obéir soit aux lois de l'adsorption dite localisée, soit aux lois de l'adsorption dite mobile.

1 - Adsorption localisée.

Dans un tel cas, l'adsorbant possède des sites d'énergie homogènes. Les molécules adsorbées peuvent, soit n'avoir aucune interaction mutuelle, l'adsorption localisée est dite alors idéale, soit avoir des interactions mutuelles, l'adsorption localisée est alors dite avec interactions.

Les isothermes d'adsorption obéissent respectivement aux équations :

$$K_L = P \frac{(1 - \theta)}{\theta} \quad \text{équation de LANGMUIR} \quad (53)$$

$$K_{L.I} = P \frac{(1 - \theta)}{\theta} e^{-\frac{\theta z W}{k T}} \quad \text{équation de FOWLER} \quad (54) \quad (55)$$

dans lesquelles, à une température donnée T, K_L et $K_{L.I}$ sont des constantes ; P représente la pression d'équilibre du système adsorbant-adsorbat, θ la fraction de sites remplis, z le nombre de sites entourant chaque site, et W l'énergie d'interaction entre deux molécules adsorbées sur des sites voisins les plus proches. Nous avons pris l'équation de FOWLER sous sa forme la plus générale, car, comme nous allons le constater, son identification ne nécessite que la connaissance des paramètres P et θ , seules grandeurs que nous avons pu atteindre expérimentalement.

2 - Adsorption mobile.

Dans ce cas, les molécules adsorbées peuvent, soit n'avoir aucune interaction mutuelle et posséder un ou deux degrés de liberté de translation, soit avoir des interactions mutuelles et se comporter comme un gaz de Van der Waals à deux dimensions. Les isothermes d'adsorption obéissent alors respectivement aux équations :

$$K_M = P \frac{(1 - \theta)}{\theta} e^{-\left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right)} \quad \text{équation de VOLMER} \quad (56)$$

$$K_{M.I} = P \frac{(1 - \theta)}{\theta} e^{-\left(\frac{\theta}{1 - \theta} - \alpha \theta\right)} \quad \text{équation de HILL} \quad (57) \quad (58) \quad (59)$$

dans lesquelles à une température donnée T , K_M et $K_{M.I}$ sont des constantes, P et θ ont les mêmes significations que dans les équations précédentes ; $\alpha = \frac{2 a'}{b'RT}$, a' et b' étant les constantes de Van der Waals du gaz à deux dimensions.

Il est donc nécessaire de connaître à quelle sorte d'adsorption nous avons affaire. Pour cela, nous allons essayer d'identifier les isothermes expérimentales à l'une de ces équations.

II - PRINCIPE DU CALCUL.

1 - Identification des équations des isothermes.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre IV, dans tout le domaine d'existence de l'eau zéolitique de la heulandite, la stilbite et la zéolithe 4A les isothermes obéissent à l'équation empirique.

$$K = P^{1/3} \frac{(1 - \theta)}{\theta}$$

Cette équation, qui rappelle le cas de l'adsorption chimique avec dissociation, a été trouvée empiriquement dans le cas de l'adsorption physique d'hydrocarbures, d'eau et de gaz permanents sur le charbon de bois (60) (61) et dans le cas des zéolites sédimentaires (37). Elle a la propriété de se réduire à l'isotherme de FREUNDLICH aux basses pressions et de présenter le palier caractéristique de LANGMUIR aux fortes pressions. Elle représente un phénomène global et ne correspond pas à un type d'adsorption bien défini.

Il est donc d'ores et déjà acquis que ces isothermes ne relèvent pas de l'équation de LANGMUIR et nous rechercherons si l'une des équations de FOWLER, VOLMER et HILL, caractérisant un type d'adsorption défini, n'est pas aussi valable dans une partie au moins du domaine de l'eau zéolitique. Pour cela, nous prendrons leur transformée linéaire sous la forme :

$$\text{Log } \frac{1 - \theta}{\theta} + \text{Log } P = \frac{zW}{kT} \theta + \text{Log } K_{L.I}$$

$$\text{Log } \frac{1 - \theta}{\theta} - \frac{\theta}{1 - \theta} + \text{Log } P = - \alpha \theta + \text{Log } K_{M.I}$$

en remarquant que pour $\alpha = 0$ l'équation de HILL se réduit à l'équation de VOLMER. Il suffit ensuite de tracer les courbes :

$$\text{Log } \frac{1 - \theta}{\theta} + \text{Log } P = f(\theta)$$

$$\text{Log } \frac{1 - \theta}{\theta} - \frac{\theta}{1 - \theta} + \text{Log } P = f(\theta)$$

et de conclure sur la validité de l'une ou l'autre expression.

2 - Détermination des degrés de liberté des molécules d'eau adsorbées dans le cas de l'adsorption mobile.

a - Principe général du calcul.

Rappelons tout d'abord, que d'une part, pour ce genre de calcul, on suppose que les mouvements internes de liberté de la molécule adsorbée (rotation, vibration, état électronique) restent inchangés par son inclusion au sein du squelette zéolitique. Le résultat doit confirmer ou non cette hypothèse. D'autre part, en adsorption physique, certains mouvements de translation de la molécule après inclusion se transforment en mouvements de vibration.

Pour qu'il n'y ait pas de confusion par la suite, nous noterons par l'indice v_i , la vibration interne de la molécule, et par v la vibration de la molécule dans l'adsorbant, apparue du fait de son inclusion.

Considérant les répartitions possibles des différents degrés de liberté de la molécule adsorbée, il a été établi des modèles types. Le principe général de cette étude va donc être d'identifier un de ces modèles à nos résultats expérimentaux au moyen du calcul des entropies. Pour cela,

nous nous sommes inspirés des travaux de L.A. GARDEN et coll. d'une part (62) (63) (64) (65), et de R.M. BARRER d'autre part (25) (66).

b - Expression statistique de l'entropie molaire partielle de la molécule adsorbée.

L'entropie molaire partielle de la molécule adsorbée, que nous avons désigné par $\bar{S}_a$ est évaluée expérimentalement à partir de l'entropie d'adsorption. Elle peut se mettre sous la forme :

$$\bar{S}_a = \Sigma \bar{S}_t + \Sigma \bar{S}_r + \Sigma \bar{S}_{vi} + \bar{S}_e + \Sigma \bar{S}_v$$

avec :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \Sigma \bar{S}_t & : \text{ entropie due aux mouvements de translation de la molécule adsorbée} \\ \Sigma \bar{S}_r & : \text{ entropie due aux mouvements de rotation} \\ \Sigma \bar{S}_{vi} & : \text{ entropie due aux mouvements de vibration interne} \\ \bar{S}_e & : \text{ entropie due à l'état électronique} \\ \Sigma \bar{S}_v & : \text{ entropie due aux mouvements de vibration} \end{array} \right.$$

En général, et plus particulièrement dans le cas de la molécule d'eau, les deux termes $\Sigma \bar{S}_{vi}$ et $\Sigma \bar{S}_e$ sont négligeables à la température ambiante. Ainsi, à 298°K, température à laquelle nos calculs seront faits, l'entropie de la molécule d'eau adsorbée est donnée par la relation :

$$\bar{S}_a = \Sigma \bar{S}_t + \Sigma \bar{S}_r + \Sigma \bar{S}_v$$

La molécule d'eau, étant polyatomique non linéaire, possède trois degrés de liberté de translation et trois degrés de liberté de rotation, à l'état libre. D'une part, comme nous l'avons déjà écrit, on suppose que par adsorption la molécule d'eau conserve ses degrés de liberté de rotation, d'autre part, dans le domaine envisagé la molécule d'eau adsorbée ne peut avoir qu'un ou deux degrés de liberté de translation, les autres mouvements de translation se transformant en mouvements de vibration. Deux cas sont donc possibles :

$$\bar{S}_a = {}_1\bar{S}_t + {}_3\bar{S}_r + {}_2\bar{S}_v \quad (9)$$

$$\bar{S}_a = {}_2\bar{S}_t + {}_3\bar{S}_r + {}_1\bar{S}_v \quad (10)$$

Donnons sans entrer dans le détail des calculs, les différentes expressions permettant d'évaluer les termes de cette entropie.

- Terme de translation.

Dans le cas de la validité des équations de VOLMER et de HILL, les expressions des termes d'entropie dus à la translation sont :

$${}_2\bar{S}_t = R \log \left[\frac{2\pi mkT}{h^2 N_s''} \cdot \frac{(1-\theta)}{\theta} \right] + R \left[1 - \frac{\theta}{1-\theta} \right]$$

$${}_1\bar{S}_t = R \log \left[\frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{h N_s'''} \cdot \frac{(1-\theta)}{\theta} \right] + R \left[1 - \frac{\theta}{1-\theta} \right]$$

avec N_s'' et N_s''' : nombre de molécules nécessaires pour remplir complètement 1 cm^2 et 1 cm , de surface et de longueur intracristallines.

k : constante de Boltzmann

m : masse de la molécule

Nous avons calculé ces valeurs dans le cas de la molécule d'eau, à la température T de 298°K et dans la partie du domaine de remplissage qui nous intéresse, c'est-à-dire $0,5 < \theta < 0,9$. Ces valeurs sont consignées dans le tableau XXVI.

TABEAU XXVI

θ	${}_1\bar{S}_t$ u.e.	${}_2\bar{S}_t$ u.e.
0,5	5,08	10,17
0,6	3,29	8,38
0,7	0,77	5,86
0,8	< 0	1,49
0,9		< 0

Les termes ${}_1\bar{S}_t$ et ${}_2\bar{S}_t$ étant négatifs dans le domaine supérieur à $\theta = 0,8$, les calculs postérieurs seront limités au domaine $0,5 < \theta < 0,8$.

- Terme de rotation.

Le terme d'entropie dû à la rotation est calculé à partir de la relation générale d'une rotation libre :

$${}_2S_r = 3 \bar{S}_r = R \left[\text{Log} \frac{Z_r}{N} + T \left(\frac{\partial \text{Log} Z_r}{\partial T} \right)_P \right]$$

appliquée au cas particulier de l'eau, c'est-à-dire avec la somme d'états :

$$\text{Log} Z_r = 1,5 \text{ Log} T - 4,794$$

A 298°K, pour la molécule d'eau nous avons :

$$3 \bar{S}_r = 10,50 \text{ u.e.}$$

- Terme de vibration.

Le terme de vibration pour un oscillateur harmonique est donné par l'expression :

$${}_1S_v = R \left[u(e^u - 1)^{-1} - \text{Log} (1 - e^{-u}) \right] \text{ avec } u = \frac{h\nu}{kT}$$

Dans le cas de l'adsorption physique la fréquence de vibration ν est de l'ordre de $10^{12} \cdot s^{-1}$.

Dans le cas précis de l'adsorption de l'eau par la heulandite, la stilbite et la zéolite 4A, cette fréquence ν est une inconnue. La méthode consistera donc à calculer ν à partir de nos résultats expérimentaux et de vérifier si les valeurs trouvées sont compatibles avec le modèle d'adsorption physique.

3 - Calcul de l'entropie ΔS_{θ} d'après les modèles types de BARRER.

En se basant sur la thermodynamique phénoménologique, la thermodynamique statistique et la cinétique, R.M. BARRER a évalué les entropies d'adsorption, dans le cas général d'une molécule adsorbée polyatomique, non linéaire, pour un état de référence $\theta = 0,5$.

Les relations donnant $\Delta S_{\theta=0,5}$ dans les deux cas envisagés sont :

$$(1 \text{ t } 3r \text{ } 2v) \Delta S_{\theta=0,5} = R \text{ Log } \left[\frac{1}{kT} \cdot \frac{1}{N_s} \cdot \frac{kT}{2\pi m} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \right]$$

$$(2 \text{ t } 3r \text{ } 1v) \Delta S_{\theta=0,5} = R \text{ Log } \left[\frac{1}{kT} \cdot \frac{1}{N_s} \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \right] - \frac{1}{2} R$$

A partir des fréquences de vibration déterminées au moyen de la méthode précédente, il nous sera donc possible de calculer cette entropie $\Delta S_{\theta=0,5}$ et de la comparer à la valeur expérimentale.

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

1 - Heulandite et zéolite type 4A.

a - Equation des isothermes.

Pour la heulandite, dans le domaine $0,60 < \theta < 0,80$, la transformée de l'équation de HILL est une droite de pente nulle (fig. 48). Elle se réduit donc à la transformée linéaire de l'équation de VOLMER. Dans le domaine $0,80 < \theta < 0,96$, la transformée de FOWLER est une droite de pente positive, variant de 21,6 à 17,7 lorsque la température passe de 25°C à 60°C. L'énergie de répulsion ZW déduite de ces pentes est de l'ordre de $2,07 \cdot 10^{-20}$ calories.

La limite supérieure $\theta = 0,96$ correspond au remplissage des micropores ($\theta = \frac{n_A}{n_S}$). Au delà de 0,96 a lieu une condensation superficielle.

Heulandite : équation des isothermes

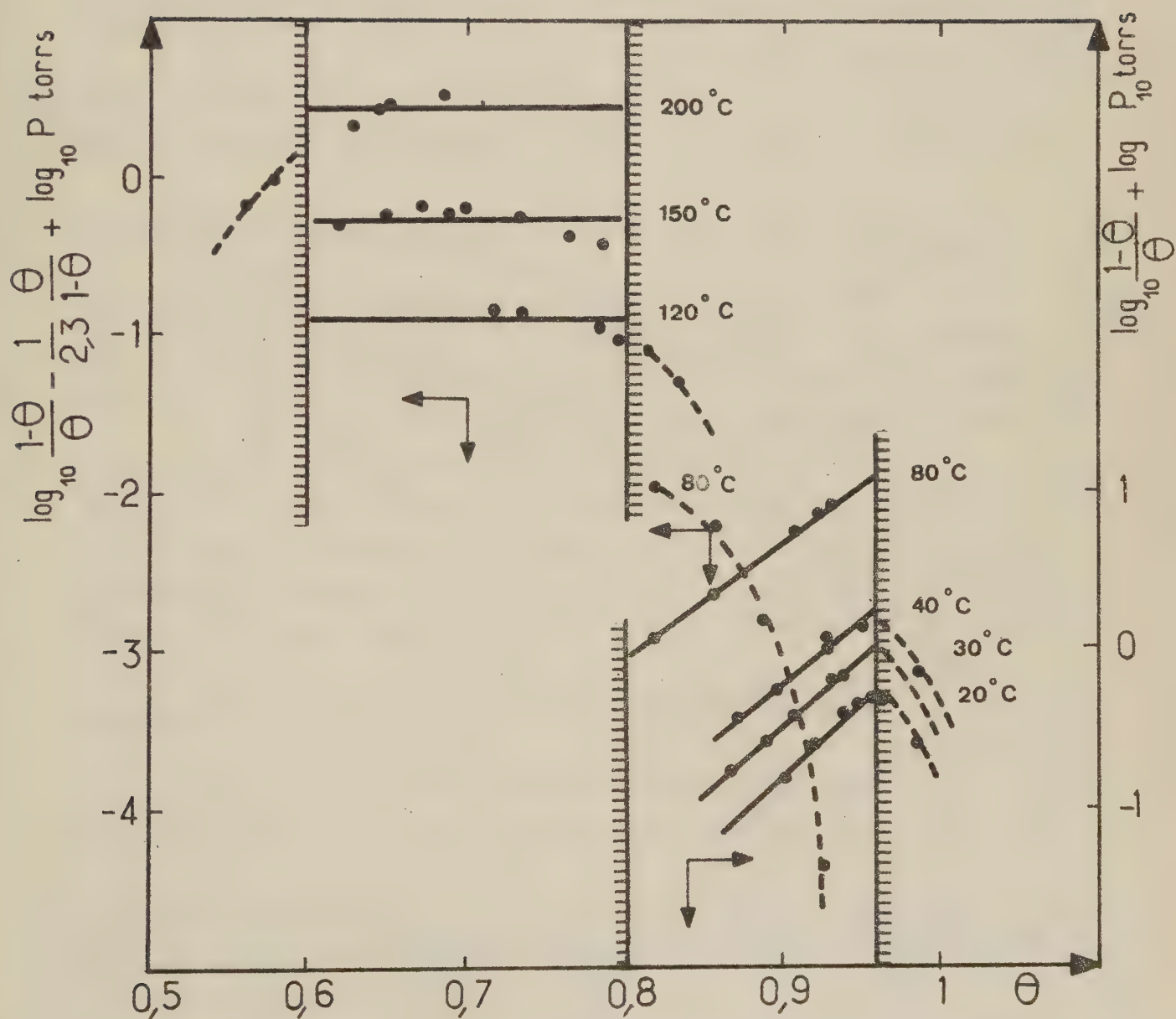


Figure 48

Dans le cas de la zéolite 4A, deux domaines sont aussi à envisager. Pour $0,40 < \theta < 0,81$, la transformée de l'équation de HILL est une droite de pente négative. La valeur de α varie ainsi de 4,8 à 4,5 lorsque la température augmente de 60°C à 125°C. (fig. 49). Pour $0,81 < \theta < 0,92$, la transformée de FOWLER est une droite de pente positive, variant de 18 à 15,4 quand la température passe de 20°C à 60°C. L'énergie de répulsion ZW est alors de $1,70 \cdot 10^{-20}$ calories.

Dans ce cas aussi, la limite supérieure $\theta = 0,92$ correspond au remplissage des micropores ($\theta = \frac{n_A}{n_S}$). Au delà, il se produit une adsorption en surface.

De ces différents faits expérimentaux, il résulte que pour ces deux zéolites :

- dans le domaine de taux de remplissage inférieur à 0,8, les molécules d'eau adsorbées possèdent un ou deux degrés de liberté de translation. Elles semblent ne pas avoir d'interactions mutuelles dans la heulandite, contrairement à celle adsorbées par la zéolite 4A.

- dans le domaine de taux de remplissage supérieur à 0,8, les molécules adsorbées sont localisées et ont entre elles des interactions non négligeables. La valeur de l'énergie de répulsion ZW, ramenée à une quantité molaire est identique à la valeur de l'enthalpie de désorption ΔH_θ (pour la heulandite 12,4 Kcal, pour la zéolite 4A 10,2 Kcal).

b - Fréquence de vibration dans le domaine de l'adsorption mobile.

Les résultats des calculs des fréquences de vibration pour les deux modèles possibles sont consignés dans les tableaux XXVII, XXVIII.

Dans le cas de la validité de la loi de VOLMER, c'est-à-dire pour la heulandite dans le domaine $0,60 < \theta < 0,80$, et de la loi de HILL c'est-à-dire pour la zéolite 4A dans le domaine $0,40 < \theta < 0,81$, les fréquences de vibration sont de l'ordre de $10^{12} \cdot s^{-1}$, pour les deux modèles considérés. Cependant, pour le modèle correspondant à une translation, trois

Zéolite 4A : équation des isothermes

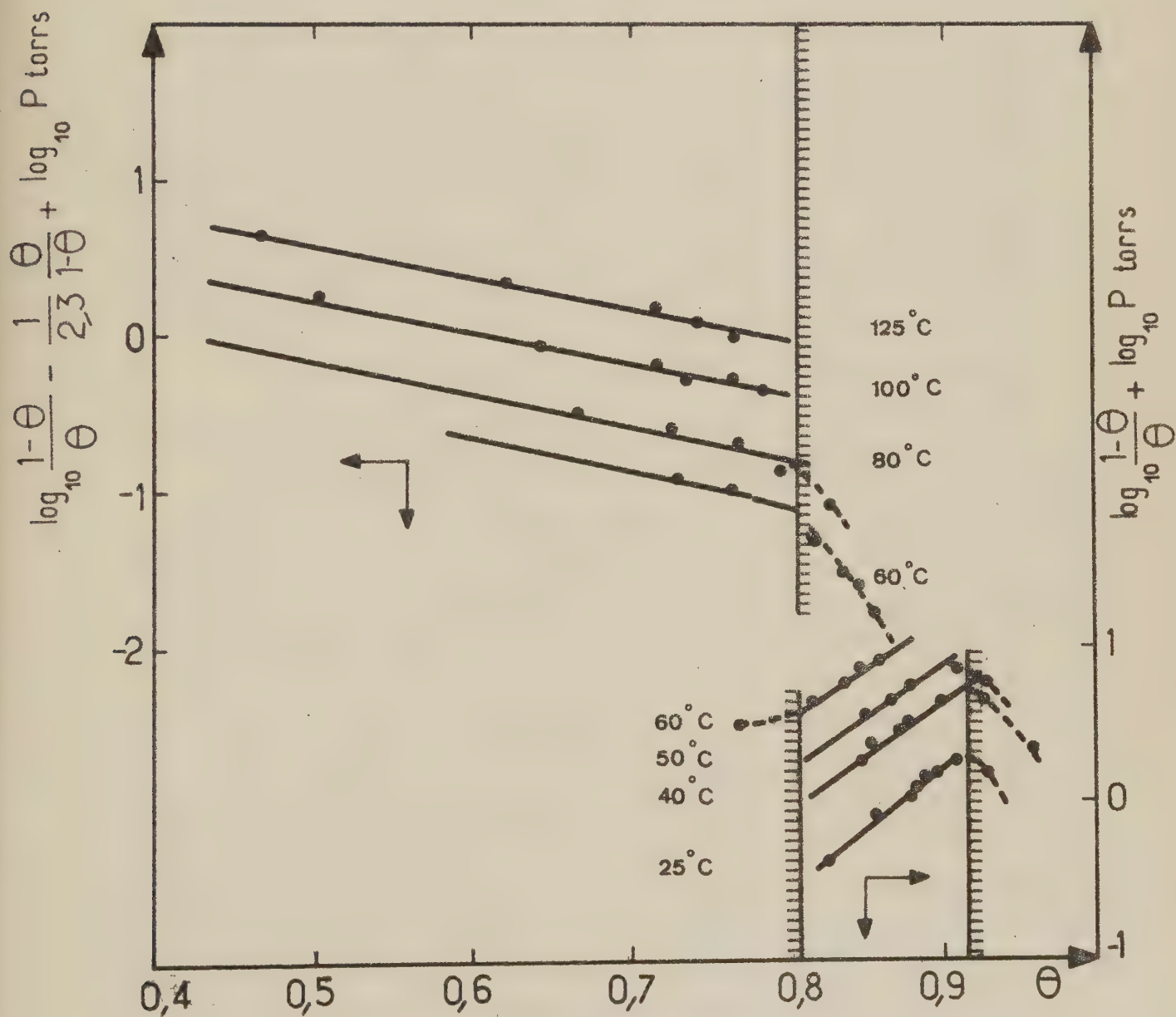


Figure 49

TABLEAU XXVII

Heulandite

θ	ΔS_{θ} adsorption u.e.	$\bar{S}_a$ u.e.	$1\bar{S}_v$ u.e.	v s^{-1}	$2\bar{S}_v$ u.e.	$\bar{v}$ s^{-1}
0,5	- 21*	24,1	3,4	$3,1 \cdot 10^{12}$	8,5	$2,0 \cdot 10^{12}$
0,6	- 21,5	23,6	4,7	$1,65 \cdot 10^{12}$	9,8	$1,45 \cdot 10^{12}$
0,7	- 22,6	22,5	6,1	$0,80 \cdot 10^{12}$	11,2	$1,05 \cdot 10^{12}$
0,8	- 24,5	20,6	8,6	$0,20 \cdot 10^{12}$	-	-

* Valeur hypothétique déterminée par extrapolation

TABLEAU XXVIII

Zéolite 4A

θ	ΔS_{θ} adsorption u.e.	$\bar{S}_a$ u.e.	$1\bar{S}_v$ u.e.	v s^{-1}	$2\bar{S}_v$ u.e.	$\bar{v}$ s^{-1}
0,5	- 21*	24,1	3,4	$3,1 \cdot 10^{12}$	8,5	$2,0 \cdot 10^{12}$
0,6	- 21,6	23,5	4,6	$1,70 \cdot 10^{12}$	9,7	$1,55 \cdot 10^{12}$
0,7	- 23,2	21,9	5,5	$1,10 \cdot 10^{12}$	10,6	$1,20 \cdot 10^{12}$
0,8	- 26,6	18,5	6,5	$0,65 \cdot 10^{12}$	-	-

* Valeur déterminée par extrapolation

rotations et deux vibrations, les valeurs de la fréquence moyenne de vibration en fonction de θ sont moins dispersées. Elles varient seulement entre $2 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ et 10^{12} s^{-1} . Cette constatation nous permet de donner une préférence à ce modèle sans toutefois exclure le deuxième modèle.

c - Calcul de $\Delta S_{\theta=0,5}$

Les fréquences de vibration que nous venons d'évaluer pour l'état $\theta = 0,5$ nous ont permis de calculer les valeurs des entropies à partir des deux expressions données par BARRER (tableau XIX).

Analysant les valeurs de ce tableau, il apparaît que le modèle qui rend le mieux compte de nos résultats expérimentaux soit le modèle à :

1 translation 3 rotations 2 vibrations

2 - Cas particulier de la stilbite.

L'étude sera faite dans tout le domaine de parfaite réversibilité, c'est-à-dire pour des degrés d'hydratation supérieurs à 3 H_2O . La stilbite constitue un cas particulier par rapport aux précédents par le fait qu'entre les degrés d'hydratation 6,5 et 5 H_2O , elle subit un changement de structure réversible.

a - Equations des isothermes.

Domaine d'existence de la stilbite : $0,82 < \theta < 1,00$.

Pour des taux de remplissage supérieurs à 0,94, ($\theta = \frac{n_A}{n_S}$) nous avons affaire à une condensation superficielle.

Pour des taux de remplissage inférieurs à 0,94, l'équation de FOWLER donne une représentation satisfaisante des résultats expérimentaux. (Fig. 50). La transformée de cette équation est une droite de pente positive dont la valeur varie de 28 à 25 lorsque la température augmente de 20°C à 120°C . L'énergie de répulsion ZW est de l'ordre de $2,73 \cdot 10^{-20}$ calories. Cette valeur rapportée à une quantité molaire est de l'ordre de 16 Kcalories.

TABLEAU XXIX

	$\Delta S_{\theta=0,5}$ expérimental u.e.	v s^{-1}	$\Delta S_{\theta=0,5}$ Barrer u.e.	$\bar{v}$ s^{-1}	$\Delta S_{\theta=0,5}$ Barrer u.e.
heulandite zéolite 4A	- 21 * ± 1	$3,1 \cdot 10^{12}$	- 19	$2,0 \cdot 10^{12}$	- 20

* Valeur déterminée par extrapolation.

TABLEAU XXX

Métastilbite

θ	ΔS_{θ} adsorption u.e.	$\bar{S}_a$	$\bar{S}_v$	v s^{-1}	$\bar{S}_v$ u.e.	$\bar{v}$ s^{-1}
0,50	- 26	19,1	< 0	-	3,52	$7,5 \cdot 10^{12}$
0,55	- 26,5	18,6	< 0	-	3,86	$6,8 \cdot 10^{12}$
0,60	- 25,9	19,2	0,32	-	5,41	$4,4 \cdot 10^{12}$
0,65	- 23,7	21,4	3,66	$2,75 \cdot 10^{12}$	8,81	$1,9 \cdot 10^{12}$
0,70 *	- 26	19,1	2,74	$4,35 \cdot 10^{12}$	7,83	$2,4 \cdot 10^{12}$
0,725	- 26,9	18,2	2,70	$4,40 \cdot 10^{12}$	-	-

* Valeur déterminée par extrapolation

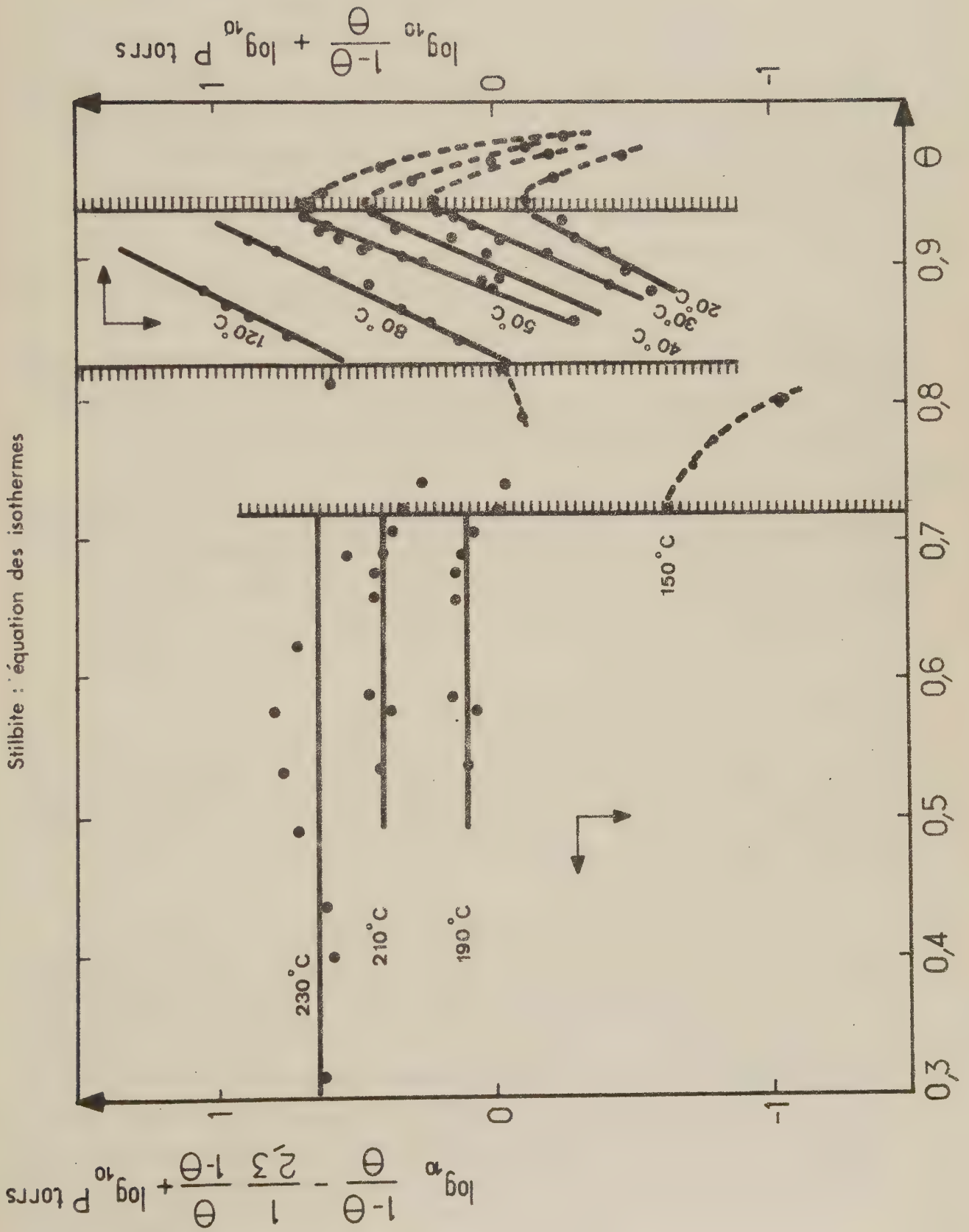


Figure 50

Domaine d'existence de la métastilbite.

L'équation de VOLMER rend compte des résultats expérimentaux dans l'intervalle $0,3 < \theta_m < 0,74$. Ainsi le changement de structure stilbite - métastilbite provoque l'apparition de un ou deux degrés de liberté de translation au sein de la phase adsorbée. Le calcul des fréquences de vibration permettra de choisir entre ces deux modèles.

b - Fréquence de vibration.

Les résultats numériques sont consignés dans le tableau XXX.

Il apparaît que, si l'on admet que la libre rotation de la molécule d'eau adsorbée est conservée, dans le domaine $0,50 < \theta_m < 0,70$, le seul modèle valable soit celui à une translation et deux vibrations.

La valeur de l'entropie d'adsorption, évaluée d'après le modèle type BARRER à l'état standard $\theta = 0,5$ en prenant pour valeur de la fréquence de vibration $\nu = 7,5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ est alors de 25,5 u.e.

IV - CONCLUSION

1 - Heulandite - zéolite 4A.

Pour des taux de remplissage supérieurs à 0,8, tout se passe comme si les molécules d'eau localisées, exerçaient entre elles de fortes interactions. Ceci est tout à fait compatible avec le fait que nous sommes dans une région de forte densité intracristalline.

Pour des taux de remplissage inférieurs à 0,8, le bon accord entre nos résultats expérimentaux et les calculs théoriques, dans la limite de nos erreurs expérimentales, paraît justifier l'hypothèse que nous avons faite concernant la libre rotation des molécules d'eau au sein du squelette zéolitique. Ces molécules possèdent un degré de liberté de translation, deux degrés de liberté de vibration et une libre rotation, sans toutefois exclure une deuxième possibilité soit deux degrés de liberté de translation, un degré de liberté de vibration et une libre rotation.

Que l'un ou l'autre modèle soit valable, il apparaît de façon certaine que les molécules d'eau sont extrêmement mobiles. De plus, dans le cas de la heulandite, il semble qu'elles n'aient aucune interaction mutuelle, tandis que dans le cas de la zéolite 4A, il existerait une faible interaction entre ces molécules.

2 - Stilbite - métastilbite.

En admettant la libre rotation, la transformation structurale stilbite - métastilbite permet aux molécules d'eau localisées d'acquérir un degré de liberté de translation. Ce résultat est à rapprocher de la conclusion des travaux effectués par GADUDA (23), grâce à la résonance magnétique nucléaire. Il indique en effet que les molécules d'eau associées deux à deux, par liaison hydrogène, possèdent trois degrés de liberté de rotation à des températures inférieures à 150°C, (c'est-à-dire dans le domaine de la stilbite) et obtiennent des degrés de liberté de translation au-dessus de cette température (c'est-à-dire dans le domaine de la métastilbite).

CONCLUSION GENERALE

Cette étude nous a permis de préciser et de mettre en évidence plusieurs propriétés caractéristiques des systèmes zéolite - eau dans le cas de la heulandite, de la stilbite et de la zéolite 4 A :

- *l'eau typiquement zéolitique* de la zéolite 4A et du domaine $6,51 \text{ H}_2\text{O} - 3,2 \text{ H}_2\text{O}$ de la heulandite *est comparable à de l'eau à l'état liquide*. Son départ et sa réintégration n'affectent en rien l'adsorbant. Elle ne semble pas participer à la stabilité de la charpente cristalline ;

- *l'eau de structure de la heulandite*, entre les taux d'hydratation $3,2 \text{ H}_2\text{O} - 2 \text{ H}_2\text{O}$, *par son départ modifie de manière irréversible le réseau* et donne lieu à un pic endothermique faible en A. T. D. ;

- *l'eau contenue dans la stilbite*, à condition de ne pas la déshydrater au-delà du degré d'hydratation $3 \text{ H}_2\text{O}$ *fixe les dimensions de la maille du réseau de l'adsorbant*. Son départ et sa réintégration sont parfaitement réversibles. La très faible métastabilité, que nous avons constatée, nous a permis de mettre en évidence en A. T. D. *une propriété caractéristique des systèmes divariants* : les pics endothermiques dus à la perte d'eau ou à une modification structurale et les pics exothermiques enregistrés pour le phénomène inverse, peuvent recouvrir un domaine commun de température.

L'application de la théorie de l'adsorption potentielle dans les micropores, développée en particulier par M.M. DUBININ et coll. nous a conduit à tracer, pour chacune des trois zéolites étudiées, *la "courbe caractéristique"* : $\varepsilon = f(nv)$. L'importance de cette courbe réside dans le fait qu'elle résume à elle seule les réseaux d'isothermes, d'isostères et d'isobares. La transformée linéaire de cette courbe, sous la forme $\log nv = f \left[T \log \frac{P_0}{P} \right]^2$, par son ordonnée à l'origine, donne la valeur du volume effectif des micropores.

Ainsi pour :

la heulandite ($Z = 4$)

$$W_o = 114 \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$$

la stilbite ($Z = 8$)

$$W_o = 134 \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$$

la zéolite 4A ($Z = 1$)

$$W_o = 450 \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$$

Ces volumes sont comparables à ceux déterminés au point B de l'isotherme d'adsorption $n = f(P)_T$, volume correspondant dans des nombreux cas, à la capacité d'une couche monomoléculaire de molécules adsorbées disposées sur la surface d'adsorption. Pour la heulandite et la stilbite ces volumes sont du même ordre de grandeur que ceux évalués à partir des données cristallographiques d'après la méthode de A.V. KISELEV et A.A. LOPATKIN. Pour la zéolite 4A, il lui est inférieur de 14 %.

La déshydratation de la heulandite et de la stilbite respectivement dans les domaines d'hydratation :



provoque une modification structurale de la charpente zéolitique. Par ce travail nous avons pu préciser le mécanisme de ces deux transformations.

- par le départ de l'eau, entre les degrés d'hydratation $3,2 \text{ H}_2\text{O} - 2 \text{ H}_2\text{O}$ la heulandite pseudo-orthorhombique se transforme en métaheulandite orthorhombique de manière irréversible. *Cette modification semble se faire par apparition d'une nouvelle phase*, vers le degré d'hydratation $2,5 \text{ H}_2\text{O}$, consécutive à une diminution d'intensité des pics de diffraction de la heulandite.

- le départ de l'eau, entre les degrés d'hydratation $6,7 \text{ H}_2\text{O} - 5 \text{ H}_2\text{O}$ de la stilbite entraîne le changement de réseau stilbite - pseudo-orthorhombique, métastilbite orthorhombique. Si la phase initiale n'est pas déshydratée au-delà de $3 \text{ H}_2\text{O}$, cette transformation a la remarquable propriété d'être réversible. *Ce changement de structure se fait par évolution continue du réseau de la stilbite* : celui-ci par déshydratation subit une contraction avec mise en place du réseau orthorhombique entre les degrés

d'hydratation $6,3 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 6 \text{ H}_2\text{O}$ s'accompagnant en A.T.D. d'un pic endothermique ; puis le départ brutal de la molécule d'eau entre $6 \text{ H}_2\text{O}$ et $5 \text{ H}_2\text{O}$ provoque un tassement de ce nouveau réseau pour donner celui de la *métastilbite* α, b, c , tel que :

$$a = 13,15 \overset{\circ}{\text{Å}} \quad b = 17,58 \overset{\circ}{\text{Å}} \quad c = 17,20 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

Pendant cette modification pour chaque degré d'hydratation, il est possible de calculer les paramètres cristallins de la maille. La déshydratation de la métastilbite entraîne une légère contraction de sa maille et si elle est poursuivie au-delà de $3 \text{ H}_2\text{O}$ le retour à la phase stilbite primitive n'est plus possible.

- les faibles variations entre les paramètres cristallins d'une part de la heulandite et de la métaheulandite, d'autre part de la stilbite et de la métastilbite jointes au fait que la plupart des indices des plans réticulaires hkl se conservent, nous ont amené à classer ces deux transformations dans *le type des réactions orientées*.

A partir des quantités d'eau adsorbées dans des conditions proches de la saturation, déterminées expérimentalement ou par le calcul, nous avons défini, pour ces trois zéolites, un coefficient de remplissage θ comme étant le rapport du nombre de moles d'eau adsorbée à la température T sous la pression P au nombre maximum de moles d'eau adsorbée sous la pression de vapeur saturante P_0 à la même température T . L'identification de nos isothermes expérimentales sous la forme $(P, \theta)_T$ aux équations caractérisant des types d'adsorption bien définis, nous a apporté quelques indications sur la mobilité de ces molécules d'eau à l'intérieur du squelette zéolitique. Dans le cas de la zéolite 4A et de l'eau typiquement zéolitique de la heulandite pour des taux de remplissage supérieurs à 0,8, les molécules d'eau sont localisées et exercent entre elles de fortes interactions. Lorsque les coefficients de remplissage θ sont inférieurs, ces molécules d'eau acquièrent un ou deux degrés de translation tout en conservant une rotation libre. Il est à remarquer que pour ces deux zéolites les domaines

d'adsorption de l'eau sont indépendants de la nature du squelette zéolitique. La transformation structurale stilbite - métastilbite permet aux molécules d'eau localisées d'obtenir un degré de liberté de translation.

Enfin, tout au long de ce travail, nous est apparue l'importance des courbes isostères. C'est pourquoi nous avons mis au point une méthode thermogravimétrique automatique originale pour le tracé direct des isostères d'adsorption.

Je tiens à adresser mes remerciements
à Monsieur le Professeur H. TINTANT
qui a mis à ma disposition la collection
du Laboratoire de Géologie de la
Faculté des Sciences de DIJON.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) W.M. MEIER, Colloque international sur les zéolites, Londres, 1968.
- 2) J. WYART, C.R. Acad. Sci. 1930, 109, 1564. Bull. Soc. Fr. Mineral. Crist. 1933, 56, 147.
- 3) U. VENTRIGLIA, Periodico mineral Rome, 1955, 24, 49.
- 4) A.B. MERKLE et M. SLAUGHTER, the amer. Miner. 1967, 52, 273.
- 5) W. H. TAYLOR, Proc. Roy. Soc. 1934, A 145, 80.
- 6) W.O. MILLIGAN et H.B. WEISER, J. phys. chem. 1937, 41, 1029.
- 7) A. TISELIUS, Z. Physik. chem. Abt. 1934, A 169, 425.
- 8) O. GLEMSER, Z. Anorg. allg. chem. 1944, 252, 305.
- 9) M. KOIZUMI, Mineralog. Japan, 1953, 1, 36.
- 10) N.V. LOGVINENKO, G.I. KULESKO et S.I. SHUMENKO, Mineralog. Sb. 1'Vovok. geol. obshchestro pri 1'Vovsk Geo. Univ. 1962, 16, 191.
- 11) E. PESCI DONATH, Acta. Geol. Acad. Sci. Hung. 1962, 6, 429.
- 12) F.A. MUMPTON, the amer. Miner. 1960, 45, 351.
- 13) W. BILTZ, Z. Anorg. allg. chem. 1926, 150, 10.
- 14) P. GAUBERT, Bull. soc. Fr. Mineralog. 1929, 52, 14.
- 15) M. KOIZUMI, R. KIRIYAMA, Kohutsugaku zasshi, 1954, 1, 334.
- 16) A. BHASKARA RAO, J. Sci. Ind. Res. 1962, 21 B, 398.
- 17) B. MASSON, S.S. GREENBERG, Art. Min. Géol. 1954, 1 (5-6), 519.
- 18) P. DUCROS, thèse Bull. Soc. Fr. Minéralog. Crist. 1960, 83, 85.
- 19) X. PARE, thèse, Grenoble, 1965.
- 20) J. LECOMTE, J. chim. Phys. 1953, 50, 53.
- 21) J. SEKANINA et J. WYART, Bull. Soc. Fr. Minéralog. 1936, 59, 377.
- 22) E. GALLI et G. GOTTARDI, Minerogr. petrogr. Acta 1966.
- 23) S.P. GADUDA, A.G. LUNDINE, G.M. MIKHAILOV, Geokhimiya, 1963, 436 - 9.
- 24) D.W. BRECK, W.G. EVERSOLE, R.M. MILTON, T.B. REED et T.L. THOMAS, J. amer. chem. soc. 1956, 78, 5963.
- 25) R.M. BARRER, quelques problèmes de chimie minérale. Institut international de chimie, Solvay, Brussels, 1956, 21.

- 26) M.M. DUBININ, Catalysis and Chemical Kinetics, Academic Press, Inc.
New York, 1964, p. 17.
- 27) A. COINTOT et P. BARRET, Bull. Soc. Chim. 1967, 3419.
- 28) A. TISELIUS et S. BROHULT, Z. phys. chem. 1934, A 168, 248.
- 29) F. LAVANANT, thèse ingénieur-docteur, Dijon, 1963.
- 30) P. BARRET, Bull. soc. chim. 1957, 192.
- 31) C. MAZIERES, Am. Chim. Paris, 1961, 6, 575.
- 32) P. BARRET, R. THIARD, C.R. Acad. Sci. 1965, 260, 2823.
- 33) A. ROUX, thèse doct. 3ème Cycle, Dijon, 1967.
- 34) Brevet C.N.R.S. P. BARRET et N. GERARD, n° P U 921 010.
- 35) N. GERARD et G. WATELLE-MARION, Bull. soc. chim. 1963, 2631.
- 36) R. HOCART, N. GERARD et G. WATELLE-MARION, C. R. Acad. Sci. 1964, 258.
- 37) D.L. PETERSON, F. HELFFERICH et G.C. BLYTAS, Phys. chem. Solids,
Pergamon Press, 1965, 26, 835 - 848.
- 38) B.P. BERING, M.M. DUBININ et V.V. SERPINSKI, J. of Colloid interf.
Sci. 1966, 21, 378.
- 39) M.M. DUBININ, S.P. ZHDANOV, E.G. ZHUKOVSKAYA, K.O. MURDMAA, E.F.
POLSTYANOV, I.E. SAKAVOV, N.A. SHISHAKOV, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser.
Khim. 1960, 5, 1573 et Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. 1964, 9, 1565.
- 40) M.M. DUBININ, E.G. ZHUKOVSKAYA, K.O. MURDMAA, Izv. Akad. Nauk. SSSR,
Ser. Khim. 1966, 4, 820.
- 41) M. POLANYI, Verh. Dtsch. Phys. Ges. 1914, 16, 1012. Verh. Dtsch. Phys.
Ges. 1916, 18, 55.
- 42) M.M. DUBININ et D.P. TIMOFFEEV, C.R. Acad. Sci. U.R.S.S. 1946, 54, 701.
- 43) S. BRUNAUER, D.S. DEMING, W.E. DEMING et TELLER, J. am. chem. soc.
1940, 60, 1723.
- 44) C. PIERCE, J.W. WILEY et R.N. SMITH, J. Phys. chem. 1949, 53, 669.
- 45) L. GURVITSCH, J. Phys. chim. soc. russ. 1915, 47, 805.
- 46) M.M. DUBININ, E.D. ZAVERINA, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 1950, 72, 319.
- 47) M.G. KAGANER, Zh. fiz. Khim. 1959, 33, 2202.
- 48) A.V. KISELEV et A.A. LOPATKIN, Kinet i Kataliz SSSR, 1963, 4, n° 5, 786.
- 49) P.H. EMMETT et S. BRUNAUER, J. amer. chem. Soc. 1937, 59, 1553.
- 50) W.D. HARKINS "the physical chemistry of surface films", 1952, Reinhold,
235.

- 51) J.D. BERNAL, Schweiger. Archiv. 1963, Feb, 69.
- 52) J.D. BERNAL et A.L. MACKAY, Ischermakds mineralogische und petrographische, Mitteilungen, 1965, 10, 331.
- 53) I. LANGMUIR, J. Amer. chem. soc. 1918, 40, 1361.
- 54) R.H. FOWLER, Proc. Camb. Phil. Soc. 1936, 32, 144.
- 55) R.H. FOWLER et E.A. GUGGENHEIM, Statistical thermodynamics, Cambridge University Press 1939.
- 56) M. VOLMER, Z. phys. chem. 1925, 115, 253.
- 57) A. MAGNUS, Z. phys. chem. 1929, 142, 401.
- 58) T.L. HILL, J. chem. phys. 1946, 14, 441.
- 59) T.L. HILL, J. chem. phys. 1947, 15, 767.
- 60) A.R. KOBLE et T.E. CORRIGAN, Industr. Engng. chem. 1952, 44, 383.
- 61) R.S. BRADLEY, Trans. Faraday Soc. 1935, 31, 1652.
- 62) L.A. GARDEN, G.L. KINGTON et W. LAING, Trans. Faraday Soc. 1955, 51, 1558.
- 63) L.A. GARDEN, G.L. KINGTON, Proc. Roy. Soc. A 1956, 234, 124.
- 64) L.A. GARDEN, G.L. KINGTON et W. LAING, Proc. Roy. Soc. A 1956, 234, 35.
- 65) L.A. GARDEN, G.L. KINGTON, Trans. Faraday Soc. 1956, 52, 1397.
- 66) R.M. BARRER, Trans. Faraday Soc. 1944, 40, 374.

Nos travaux sur la heulandite et la stilbite

- 67) M.H. GRANGE, C.R. Acad. Sci. 1964, 259, 3277.
- 68) M.H. SIMONOT-GRANGE et A. COINTOT, C.R. Acad. Sci. 1967, 264, 1471.
- 69) M.H. SIMONOT-GRANGE, G. WATELLE-MARION et A. COINTOT, Bull. soc. chim. Fr. 1968, 7, 2747.
- 70) M.H. SIMONOT-GRANGE, A. COINTOT et J. CRUCHAUDET, C.R. Acad. Sci. 1968, 267, 1300.
- 71) M.H. SIMONOT-GRANGE et A. COINTOT, Bull. soc. chim. Fr. 1969, 421.
- 72) M.H. SIMONOT-GRANGE, A. COINTOT et M. LALLEMANT, C.R. Acad. Sci. 1969, 269, 1098; M.H. SIMONOT-GRANGE, A. THRIERR-SOREL, A. COINTOT et M. LALLEMANT, C.R. Acad. Sci. 1970 (sous presse).
- 73) M.H. SIMONOT-GRANGE, J. CRUCHAUDET et A. COINTOT, C.R. Acad. Sci. 1970, 270, 1061.

Nos travaux sur la zéolite synthétique 4A

- 74) A. COINTOT, J. CRUCHAUDET et M.H. SIMONOT-GRANGE, C.R. Acad. Sci.
1968, 266, 1220.
- 75) J. CRUCHAUDET, thèse doctorat de 3ème Cycle, Dijon, 1968.
- 76) A. COINTOT, J. CRUCHAUDET et M.H. SIMONOT-GRANGE, C.R. Acad. Sci. 1969,
268, 812.
- 77) A. COINTOT, J. CRUCHAUDET et M.H. SIMONOT-GRANGE, C.R. Acad. Sci. 1969,
269, 302.
- 78) A. COINTOT, J. CRUCHAUDET et M.H. SIMONOT-GRANGE, Bull. oc. chim. Fr.
1970, 497.

Addenda

page 162 référence (4) the Amer. Miner. 1968, 53, 1120.

Errata

pages 25 et 26 et dans le chapitre V, lire : maille élémentaire à la place
de cellule élémentaire.

page 26 ligne 16, lire : liaison O - H ... O - H.

page 43 référence 7, lire : joint de néoprène.

page 48 dernière ligne, lire : chapitre VI.

page 107 ligne 19, lire : 1968 (4).

page 160 avant dernière ligne, lire : deux degrés de liberté de translation.

Vu et permis d'imprimer
Le Doyen de la Faculté des Sciences
de DIJON,



T. Moret Bailly

Madame MORET-BAILLY F.

